

Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe
des Kobalts, Rhodiums und Iridiums
und
Dipolmessungen an
 π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen

HANS HASSO LINDNER

1964



Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe
des Kobalts, Rhodiums und Iridiums

und

Dipolmessungen an
 π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Hasso Lindner

aus

Königsberg/Pr.

München 1964

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Ernst Otto Fischer
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1964

Die vorliegende Arbeit
wurde in der Zeit von April 1962 bis März 1964
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München durchgeführt.

Mein herzlichster Dank
gilt meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ernst Otto F i s c h e r .

Es machte Freude, unter seiner Anleitung
und mit seiner großzügigen ideellen und
materiellen Unterstützung die dargelegten
Probleme anzugreifen und zu ihrer Lösung
beizutragen. Inhalt und Form der vielseitigen
Zusammenarbeit empfinde ich dankbar als
glückliche Übereinstimmung von Wunsch und
Wirklichkeit.

Dem Institutsvorstand,
Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. Egon W i b e r g
danke ich vielmals für die Bereitstellung
und Überlassung wertvoller Institutsmittel.

Mein Dank gilt weiterhin
Herrn Glasbläsermeister A.Ochs für seine
stetige Bereitschaft und Kunstfertigkeit,
die notwendigen Apparaturen herzustellen,
sowie den Assistentinnen H.Hummel, A.Büh-
ler, G.Hillmer, A.Aman und Herrn M.Barth
für Analysen und Aufnahme von Spektren.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0043

INHALTSÜBERSICHT

=====

A) Allgemeiner Teil 1

Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums

1.1	Einleitung: Ausgangssituation und Zielsetzung	4
1.2	Di-hexamethylbenzol-Komplexe des Kobalts	6
1.21	$\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$	6
1.22	$\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$	7
1.23	Die Valenzdisproportionierung von $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$	9
1.24	Weitere Valenzdisproportionierungen komplexer Di-aromaten-metall-Kationen	11
1.25	Zur Frage der Existenz von $\{\text{Co}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$	12
1.3	Di-hexamethylbenzol-kobalt(0)	13
1.4	Di-hexamethylbenzol-Komplexe des Rhodiums	19
1.41	$\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$	19
1.42	$\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$	20
1.43	Zur Frage der Existenz von $\{\text{Rh}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$	21
1.5	Di-hexamethylbenzol-Komplexe des Iridiums	22
1.51	Zur Frage der Existenz von $\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$	22
1.52	$\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$	24
1.53	Zur Frage der Existenz von Di-hexamethylbenzol-Komplexen des 0-wertigen Rhodiums und Iridiums	25
1.6	Experimentelle und theoretische Aspekte zur Anwendung der Edelgasregel auf Di-aromaten-metall-Komplexe	28
1.61	Aussagen experimenteller Resultate zur Edelgasregel	28
1.62	Aussagen der MO-Theorie zur Edelgasregel	29
1.63	Das magnetische Verhalten und seine Aussagen über die MO-Termfolge von Komplexen mit Überschusselektronen ..	31
1.7	Zur Frage der Molekülstruktur von $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$	34

B) Allgemeiner Teil 2

Dipolmessungen an π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen

2.1	Einleitung: Ausgangssituation und Zielsetzung	37
2.2	Theoretische Grundlagen der Bestimmung von Dipol- momenten	38
2.21	Die Bestimmungsgleichungen	38
2.22	Zum Problem der Atompolarisation	40
2.3	Dipolmomente und Molekülstrukturen einkerniger Komplexe des Typs $C_5H_5M(CO)_n$	41
2.4	Dipolmomente und Molekülstrukturen zweikerniger Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$	44
2.41	Die Meßresultate und das Problem ihrer Korrelation mit Ergebnissen röntgenographischer und spektrosko- pischer Untersuchungen	44
2.42	Dipolmoment und intramolekulare Rotation	47
2.43	Intramolekulare Rotation um Metall-Metall-Bindungen und ihre Auswirkung auf die Dipolmomente unverbrück- ter Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$	49
2.44	Das Dipolmoment und seine Aussagen über Konformati- onen und Strukturisomerie verbrückter zweikerniger Komplexe	51
2.45	Gruppenvariation und Solvens-Abhängigkeit der Dipol- momente zweikerniger Komplexe	56

C) Experimenteller Teil 1

Die Nummern der Gliederung sind mit denen des Allgemeinen Teils identisch, ggfs. durch Anhängung einer weiteren Dezimale nochmals aufgegliedert. Im Allgemeinen Teil wird laufend auf sie verwiesen.

1.210	$\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}^+$	58
1.211	$\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}PF_6$	58
1.212	$\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}X$ (X = Cl, Br, J)	59
1.220	$\{Co^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}^{++}$	60

1.221	$\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$	60
1.222	$\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$	60
1.23	Disproportionierung von $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$..	61
1.241	Umsetzung von Mesitylen/ $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$ bei 160°C	61
1.242	$\{\text{Cr}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ aus $\text{CrCl}_2/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	63
1.243	$\{\text{Cr}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ aus $\text{CrCl}_3/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	63
1.244	$\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ aus $\text{RhCl}_3/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	63
1.31	$\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ aus $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$	64
1.32	$\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ aus $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$	65
1.33	Oxydation von $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ zu $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$	67
1.410	$\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$	67
1.411	$\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$	68
1.412	$\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$	68
1.420	$\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$	69
1.421	$\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$	69
1.510	$\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$?	69
1.511	$\{\text{Ir}^{\text{n}+}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_x(\text{PtX}_6)_y$	70
1.512	$\{\text{Ir}^{\text{n}+}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_x(\text{PtBr}_6)_y$	70
1.520	$\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_x$	71
1.521	$\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$	72
1.530	Reduktion von $\{\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit Na/NH_3 .	72
1.531	Rückoxydation des $\text{Ir}(\text{O})$ -Komplexes	73
Anhang	zum Experimentellen Teil 1: IR-Spektren	74

D) Experimenteller Teil 2

Meßmethodik	75
Meßresultate	76

E) Zusammenfassung

Teil 1	79
Teil 2	81

F) Literaturverzeichnis

A) Allgemeiner Teil 1

Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums

=====

1.1 Einleitung: Ausgangssituation und Zielsetzung

Die 1955 erfolgte Entdeckung von Di-benzol-chrom(0) durch FISCHER und HAFNER ¹⁾²⁾ wurde für die Chemie der π -Komplexe benzoider Systeme mit Übergangsmetallen zum Ausgangspunkt einer raschen Entwicklung, deren Voranschreiten hier wie auch auf den verwandten Gebieten der Cyclopentadienyl-metall- und Olefin-metall - Komplexe vor allem die Frage stellte, welche strukturellen, d.h. letztlich elektronischen Faktoren über die Existenz derartiger Verbindungen entscheiden.

Für den von der experimentellen Seite her erfolgenden Versuch, stabilitätsbedingende Faktoren zu erkennen und auszuwerten, erwies sich die "Edelgasregel" als sehr erfolgreiche Konzeption. Ihr zufolge sind diejenigen Komplexe besonders stabil, in denen das Metall mit den Liganden- π -Elektronen eine edelgas-ähnliche, abgeschlossene Elektronenkonfiguration erreicht; es scheint daher möglich zu sein, auch den Existenzbereich von Di-aromaten-metall - Komplexen auf leicht überschaubare elektronische Eigenschaften von Zentralmetall und Ligandensystem zurückzuführen.

Die schon durch die Stabilität von $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ anschaulich gemachte Richtigkeit dieser Überlegungen wurde bald durch die Auffindung der ungeladenen Di-aromaten-Mo(0) - und -W(0) - Komplexe sowie durch die Darstellung der Di-aromaten-Mn(I), Tc(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II) - Komplexkationen bestätigt ³⁾. Doch sind offenbar weitere wichtige Faktoren wirksam, denn es gelang weder, der Edelgasregel entsprechende Komplexe mit Metallen negativer ⁴⁾ noch solche hoher positiver Oxidationszahlen zu erhalten.

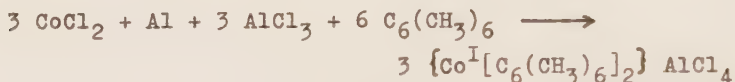
Diese Erkenntnis schien die präparativen Möglichkeiten zunächst stark einzuschränken, zumal auch alle Versuche fehl-
schlugen, kondensierte benzoide Kohlenwasserstoffe in Di-
aromaten-metall - Komplexen zu binden ⁵⁾. Indessen hatte die
leichte Oxydierbarkeit des Di-benzol-chroms und seiner Grup-
penhomologen sowie die Entdeckung von $V^O(C_6H_6)_2$ und dessen
Kation $[V^I(C_6H_6)_2]^+$ schon früh gezeigt ⁴⁾, daß geringe elek-
tronische Unterschreitungen der Edelgaskonfiguration ohne
Verlust der komplexen Bindung möglich waren. In neuerer Zeit
lehrten die aufgefundenen Di-hexamethylbenzol - Komplexe des
Kobalts ⁶⁾⁷⁾ und Eisens ⁸⁾ auch die zunächst unerwartete Mög-
lichkeit, die Edelgaskonfiguration um ein bis zwei zusätzli-
che Elektronen zu überschreiten.

An eines dieser Resultate anknüpfend ⁷⁾, war die Aufgabe
gestellt, nach weiteren derartigen Komplexen des Kobalts,
Rhodiums und Iridiums zu suchen und damit zugleich den Spiel-
raum zu erforschen, den die wechselseitige Abhängigkeit von
Metall-Oxydationszahl und Komplex-Überschußelektronen-Zahl
für die Existenz von Di-aromaten-metall - Komplexen gewährt.

1.2 Di-hexamethylbenzol-Komplekkationen des Kobalts ⁹⁾

1.21 $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Die Anwendung der schon länger bekannten AlCl_3 -Methode ("reduktive FRIEDEL-CRAFTS-Synthese") ³⁾ auf das System $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ führt etwa gemäß der Gleichung



zu einem "Primärkomplex", durch dessen Hydrolyse das gelbe, mäßig stabile Di-hexamethylbenzol-Co(I)-Kation freigesetzt und Fällungsreaktionen zugänglich gemacht werden kann. ⁷⁾

(1.210). Schwerlösliche Niederschläge der entsprechenden Salze erhält man nur mit komplexen Anionen wie PF_6^- (1.211), $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ und $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$. Dagegen sind die einfachen Halogenide leicht in Wasser löslich und nur durch Konzentrationsfällungen mit großem Überschuß von Cl^- , Br^- oder J^- als gelbe Fällungen zu erhalten (1.212). Ihre Reinigung bereitet große Schwierigkeiten, da sie durch Auswaschen kaum von den begleitenden anorganischen Salzen befreit werden können und sich, besonders nach dem Trocknen, als thermisch sehr labil und lichtempfindlich erweisen. An $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{Br}$ wurde stark exotherme Zersetzung unter Absublimieren von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ beobachtet.

Der durch die Analyse des in H_2O praktisch unlöslichen, intensiv gelben, thermisch stabilen Hexafluorophosphats geglückte Nachweis des $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ -Kations galt zunächst nur als Bestätigung des Ergebnisses von TSUTSUI und ZEISS, die bereits 1961 die Auffindung eines diamagnetischen Di-hexamethylbenzol-Co(I)-Komplekkations berichtet hatten ⁶⁾, das sie auf dem Wege der Trimerisierung von Butin-2 an Di- σ -mesityl-kobalt erhalten konnten. Überraschend erwies sich jedoch das nach der AlCl_3 -Methode sehr viel leichter zugängliche Co(I)-Komplekkation als paramagnetisch; da für

$\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ die Suszeptibilitäten

T [°K]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$
291	+ (3751 $\pm$ 264)
193	+ (5602 $\pm$ 370)
90	+ (11996 $\pm$ 793)

gemessen wurden ¹⁰⁾, ist damit bewiesen, daß gemäß

$$\mu_{\text{eff.}} = 2.95 \pm 0.08 \text{ B.M.}$$

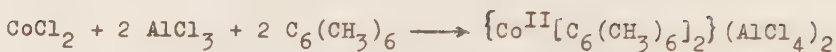
$\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ zwei ungepaarte Elektronen besitzt.

1.22 $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$.

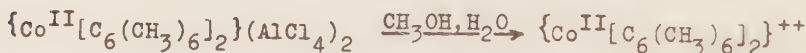
Vorbemerkungen: Der Auffindung von $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ war kurze Zeit danach die Entdeckung von $\{\text{Fe}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ und dessen Reduzierbarkeit zu $\text{Fe}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ gefolgt. Damit ⁸⁾ hatte sich erneut gezeigt, daß Hexamethylbenzol hinsichtlich der Stabilisierung auch ungewöhnlicher Oxydationszahlen in den zu erwartenden Di-aromaten-metall-Komplexen als optimaler Ligand anzusehen ist. Seine starken Donor-Eigenschaften begünstigen Bildung und Beständigkeit der Komplexe, seine Raumerfüllung hindert offenbar den vor allem wohl durch Hydratation des Metalls erfolgenden Zerfall, und seine Permethylierung schließt, sofern unter ca. 150°C gearbeitet wird, Umalkylierungen und ähnliche, unter Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese mögliche Veränderungen des Liganden weitgehend aus.

Die Suche nach weiteren komplexen Kationen galt zunächst dem zu $\{\text{Fe}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ isoelektronischen Co(II)-Komplex. Wie sich zeigte, bildet sich im System $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ohne die zu Co(I)-Komplex führende Zugabe von metallischem Aluminium im Verlauf einer Schmelzreaktion bei ca. 90-120°C

nach der formalen Gleichung



ein "Primärkomplex", dessen bei -50° vorgenommene schonende Hydrolyse mit Methanol und Wasser das gelbbraune, leicht zersetzbare Co(II)-Komplexbildung freisetzt (1.220):

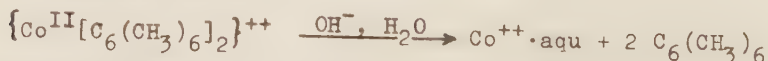


Fällt man dieses rasch mit PtCl_6^{--} , so erhält man mit 85-90% Ausbeute einen luftstabilen, in Aceton und Äther unlöslichen, nadlig-feinkristallinen gelbbraunen Niederschlag der Zusammensetzung $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$. (1.221). Seine auf der magnetischen Waage vorgenommene Untersuchung ¹⁰⁾ bewies erwartungsgemäß das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons:

T [°K]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$
290	+ (1306 ± 119)
193	+ (2295 ± 237)
90	+ (4274 ± 396)

$$\mu_{\text{eff.}} = 1.73 \pm 0.05 \text{ B.M.}$$

Das freigesetzte Co(II)-Komplexbildung zersetzt sich, auch unter N_2 , in saurer Lösung ziemlich rasch, in alkalischer Lösung und in der Hitze sofort. Die wohl durch nucleophilen Angriff der OH^- -Ionen erfolgende, daher durch H^+ -Ionen etwas zurückdrängbare Zerstörung des Komplexes führt zum Verschwinden der gelbbraunen Farbe unter gleichzeitigem Auftreten von $\text{Co}^{++}\text{.aqu}$ und Hexamethylbenzol:



Doch läuft, wie im folgenden gezeigt wird, neben dieser Reaktion eine Valenzdisproportionierung des Co(II)-Komplexes ab, deren Nachweis durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der

Hexafluorophosphate des ein- und zweiwertigen Kobalt-Komplexkations gelang.

1.23 Die Valenzdisproportionierung von $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$

Fällt man das nach 1.220 freigesetzte Komplexkation mit PF_6^- , so resultiert bei raschem Abfiltrieren und Trocknen mit ca. 75 % Ausbeute ein hydrophiler, gelbbrauner, an trockener Luft stabiler Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}](\text{PF}_6)_2$. (1.222) Arbeitet man nicht rasch genug, so hellt sich der Niederschlag auf, und damit verbunden verschieben sich die Analysenwerte des Komplexsalzes in Richtung auf die Zusammensetzung $[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$. Dieses erhält man analysenrein als wasserunlösliches, intensiv gelbes, luftstabiles, mit dem gemäß 1.211 dargestellten Produkt identisches Pulver, wenn man die Fällungen hinreichend lange, d.h. bis zum Verschwinden der gelbbraunen Lösungsfarbe, ausrührt.

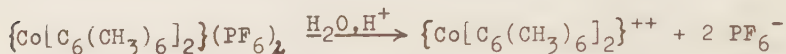
Die mit der Hydrolyse beginnende, durch Bildung mäßig wasserlöslicher Salze nur verzögerte Sekundärreaktion besteht demnach offensichtlich in einer Reduktion am Metall des Komplexkations, die trotz Abwesenheit von Reduktionsmitteln, sowohl unter N_2 wie auch in Gegenwart von Luft, abzulaufen vermag.

Wie weitere Untersuchungen zeigten, läuft die Reaktion

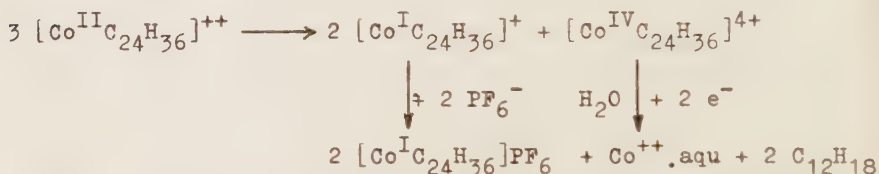


sowohl in neutraler als auch in stark saurer wässriger Lösung unter gleichzeitiger Bildung von freien $\text{Co}^{++}\text{.aqu}$ -Ionen und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ab, hingegen unterbleibt sie in alkalischem Medium. Die quantitative Aufarbeitung von Disproportionierungsansätzen machte deutlich, daß unabhängig von der eingesetzten Menge an $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexsalz rund zwei Drittel zum $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex reduziert werden, während sich das restliche Drittel des Kobalts in Form der $\text{Co}^{++}\text{.aqu}$ -Ionen wiederfindet, die die nach einigen Stunden vorliegende schwache Rosafärbung der ursprünglich gelbbraunen Lösung verursachen.

Diese Befunde lassen auf folgende Reaktionsabläufe schließen: Einleitend erfolgt die relativ langsame, für die Bildung der Folgeprodukte wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation, etwa gemäß

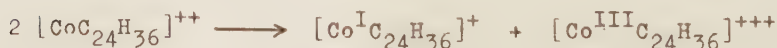


Ihr schließt sich dann offenbar die Disproportionierung an. Auf Grund der gefundenen Mengen an schwerlöslichem Co(I)-Komplexsalz und an freien Co^{++} -aqu-Ionen (1.23) vermuten wir die intermediäre Beteiligung eines Co(IV)-Komplexes, der sekundär sehr schnell durch Hydratation des hochgeladenen Zentralmetalls zerfällt:



Der auf den Verlust der $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ -Liganden folgende Übergang von Co^{4+} in $\text{Co}^{++}.\text{aqu}$ erscheint als plausibler Schlußschritt, doch ist die Herkunft der beiden für diese Reduktion nötigen Elektronen vorerst noch ungeklärt.

Treibende Kraft der Valenzdisproportionierung ist offenbar die Änderungstendenz des im labilen Co(II)-Komplekkation vorliegenden 37e^- -Systems (vergl. 1.6). Die oben dargestellten experimentellen Ergebnisse schließen u.E. aus, daß ein 1:1-Mechanismus im Sinne von



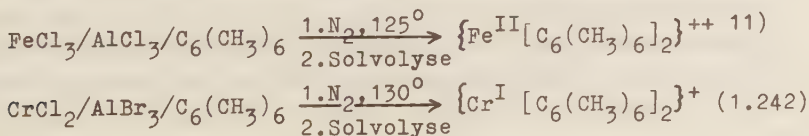
vorliegt.

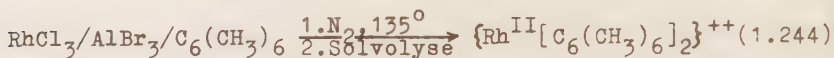
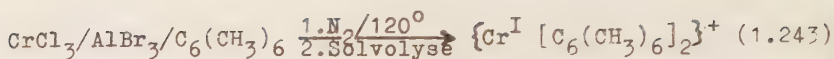
1.24 Weitere Valenzdisproportionierungen komplexer Di-aromaten-metall-Kationen

Ähnliche Reaktionen laufen offenbar bei der Solvolyse des Reaktionsgemischs ab, das man beim Umsatz des Systems Mesitylen/ AlCl_3 / CoCl_2 nach ca. 6stündiger Reaktion bei 160°C erhält (1.241). Fällt man die freigesetzten komplexen Kationen mit PF_6^- , so bildet sich ein uneinheitlicher brauner Niederschlag, dessen größerer Teil in Aceton mit dunkelrotbrauner Farbe löslich und, auch in Gegenwart von Luft, an Al_2O_3 chromatographierbar ist. Das mit Äther nach dem Einengen der mit Aceton eluierten rotbraunen Hauptzone ausgefällte, sehr stabile, braunorange, paramagnetische Komplexsalz enthielt dem Analysenergebnis zufolge Co^{I} . Indessen war es im Rahmen dieser nur orientierend durchgeführten Untersuchungen nicht möglich, die Konstitution des aromatischen Liganden zu bestimmen. Reproduzierbare C/H-Analysen zeigten, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen das Mesitylen (C/H = 0.75) stark angegriffen wird: der C/H-Quotient des Komplexsalzes wies den Wert 0.85 auf. Dieses Ergebnis kam jedoch nicht unerwartet, denn bei der Komplexbildungsreaktion entstehen erhebliche Mengen niederer Kohlenwasserstoffe (nach gaschromatographischen Untersuchungen vor allem n-Propan und Cyclopropan), deren Bildung das H-Defizit der komplexgebundenen Aromaten verständlich macht.

Damit ist nochmals bewiesen, daß sich CoCl_2 letztlich ohne Anwesenheit von Reduktionsmitteln mindestens zum Teil zu einem $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex umsetzt, dessen zunächst rätselhafte Entstehung wohl einer zu 1.23 analogen Disproportionierung zuzuschreiben ist.

Die Beteiligung ähnlicher Disproportionierungen muß wahrscheinlich auch angenommen werden, um die folgenden experimentell erhaltenen Resultate zu erklären:



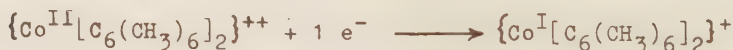


Obwohl anzunehmen ist, daß wegen der weitgehenden Ladungsspezifität der Anionen die nach obigen 4 Gleichungen erhaltenen Komplexkationen selektiv gefällt wurden, steht doch fest, daß in jedem Fall mindestens an einem Teil der eingesetzten Metall-Ionen Reduktionen ablaufen. Nach den im Kobaltsystem erhaltenen Ergebnissen scheint der Schluß recht sicher, daß stets ein Reaktionsprodukt sekundärer, wahrscheinlich mit der Hydrolyse beginnender Redoxreaktionen gefaßt wurde, durch die das jeweilige System in Richtung auf stabilere Komplexe niedriger Ladungszahlen ausweicht.

Auch früher sind schon des öfteren Disproportionierungsreaktionen an Aromaten-Metall-Komplexen beobachtet worden; es sei nur an die $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ - und $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kationen erinnert, die in alkalischer Lösung zu $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und MoO_4^{--} bzw. $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und WO_4^{--} disproportionieren^{4) 12)}.

1.25 Zur Frage der Existenz von $\{\text{Co}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{+3}$

Die als wesentlicher Teil der unter 1.23 beschriebenen Disproportionierung ablaufende Reaktion



weist bereits auf die Tatsache hin, daß in diesem System niedrige Oxydationszahlen des Metalls bzw. Komplexes der Einhaltung der Edelgasregel offenbar vorgezogen werden. Dieser Tendenz entsprechend, jedoch entgegen früheren Angaben¹³⁾ ließ sich das Krypton-konfigurierte Di-hexamethylbenzol-Co(III)-Komplekkation nicht in Substanz isolieren. Alle Versuche, die Oxydationszahl des Kobalts während der Schmelze oder während und nach der Solvolyse von II auf III zu erhöhen und einen Co(III)-Komplex zu fassen, verliefen erfolglos; selbst sofort

nach der Umsetzung von $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ mit sauren, freie $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkationen enthaltenden wäßrigen Lösungen ließ sich kein $\{\text{Co}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2(\text{PtCl}_6)_3$, sondern lediglich Di-hexamethylbenzol-kobalt(II)-hexachloroplatinat(IV) ausfallen.

Aus allen diesen Beobachtungen und auch aus der Tatsache, daß bei der unter 1.23 geschilderten Disproportionierung kein Di-hexamethylbenzol- $\text{Co}(\text{III})$ -Kation faßbar ist, müssen wir schließen, daß es zumindest sehr instabil sein dürfte und sich bei möglicherweise intermediärem Auftreten infolge des Fehlens spezifischer Fällungsanionen dem Nachweis entzieht.

1.3 Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) ¹⁴⁾

=====

Vorbemerkungen:

Geleitet von dem schon mehrfach bestätigten Gedanken, daß Di-aromaten-Komplexe niedrige Oxydationszahlen des Zentralmetalls selbst dann bevorzugen, wenn dafür Überschusselektronen "in Kauf zu nehmen" sind, versuchten wir anschließend, das $\text{Co}(\text{I})$ - bzw. $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkation zum entsprechenden $\text{Co}(\text{O})$ -Komplex zu reduzieren. Die schon länger bekannten Elementkomplexe $\text{Cr}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ¹¹⁾¹⁵⁾ und $\text{Fe}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ⁸⁾ hatten bereits die Existenzmöglichkeit solcher Verbindungen bewiesen, doch waren π -Komplexe von Kobalt(0) mit ungeladenen aromatischen Ringssystemen nicht bekannt.

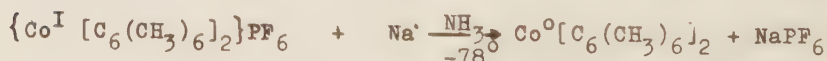
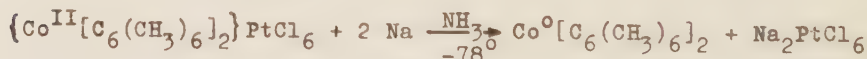
Darstellung:

Selbst bei großem Überschuß an Aluminium führt die reduzierende FRIEDEL-CRAFTS-Synthese im Kobalt-System nicht unter die $\text{Co}(\text{I})$ -Stufe hinunter. Die Versuche, diese oder die $\text{Co}(\text{II})$ - zur $\text{Co}(\text{O})$ -Stufe zu reduzieren, mußten daher von den Primärkomplexen, deren Solvolysaten oder den daraus fällbaren Komplexsalzen ausgehen. - Alle Bemühungen, die nur in neutraler oder saurer Lösung mäßig beständigen freien Komplexkationen im Aquosystem zu $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ zu reduzieren, scheiterten. Wir glaubten deshalb, daß nur die Anwendung stärkster Reduktionsmittel in anderen polaren Solventien bei Einhaltung möglichst

tiefer Reaktionstemperaturen noch Erfolgsaussichten bot.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden Untersuchungen in flüssigem Ammoniak mit äquivalenten Mengen Natrium als Reduktionsmittel begonnen; dabei zeigte sich bald, daß die anfangs eingesetzten, nach 1.212 dargestellten Halogenide des einwertigen Komplexkations, ja sogar schon das beim Zusammenschmelzen der Reaktionspartner CoCl_2 , AlCl_3 und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ entstandene ungereinigte Primärprodukt in diesem System keineswegs unter Abscheidung metallischen Kobalts reagierten, wie dies zunächst zu befürchten war. Vielmehr nahm das den Ansätzen zugesetzte Pentan bzw. Hexan nach dem Abdampfen des Ammoniaks rotbraune Farbe an. Die Isolierung des darin enthaltenen extrem luftempfindlichen und thermisch labilen Reaktionsprodukts gelang jedoch vorerst nicht. Lag doch stets in erheblicher Menge gleichzeitig auskristallisierendes Hexamethylbenzol mit vor, das wohl aus solvolytischer oder thermischer Komplexzersetzung herrührte und wegen seiner ähnlichen Löslichkeit nur schwer abtrennbar war. Die chromatographische Auftrennung mißlang wegen der extremen Empfindlichkeit der Lösung. Sublimationsversuche führten nur zur Thermolyse des Rückstands.

Ein präparativ brauchbarer Weg wurde jedoch gefunden, als sich auch die gemäß 1.221 und 1.211 dargestellten, im Ammonosystem ziemlich schwer löslichen Salze $[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PtCl}_6$ und $[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ gemäß



als glatt reduzierbar erwiesen (1.31 und 1.32). Äquivalente Natrium-Mengen werden vom oberen System (1.31) sehr rasch, vom unteren (1.32) mäßig schnell umgesetzt. Fügt man mehr Natrium hinzu, so wird auch dieses, wahrscheinlich durch Um-

satz mit den komplexen Anionen bzw. durch kobalt-katalysierte Bildung von NaNH_2 , ziemlich rasch verbraucht, offenbar ohne daß sich dies auf die Ausbeute an $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ auswirkt. Aus den in dieser Weise erhaltenen wesentlich konzentrierteren Lösungen konnte der $\text{Co}(\text{O})$ -Komplex durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -78° schließlich in dunkelrotbraunen, sehr temperatur- und luftempfindlichen Nadeln und guten Ausbeuten analysenrein isoliert werden.

Eigenschaften

$\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ hält sich nur bei tiefer Temperatur längere Zeit unzersetzt. Rascher thermischer Zerfall tritt zwischen 80°C (im Hochvakuum) und ca. 115°C (im abgeschmolzenen Röhrchen) ein. Die dabei absublimierenden Kristallblättchen schmelzen wie das ursprünglich eingesetzte Hexamethylbenzol bei $162\text{--}163^\circ\text{C}$. Luftzutritt führt, besonders bei kleinen Kristallen, die oft pyrophor sind, zu spontaner Oxydation des Kobalts; die freiwerdende Reaktionswärme löst thermischen Zerfall des noch nicht angegriffenen Komplexes aus, sodaß die Zersetzung unter Absublimieren von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ alsdann sehr rasch von selbst fortschreitet.

Der Komplex ist in allen angewandten organischen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan, Hexan, Pentan, Alkohol) mäßig bis gut löslich. Bei Raumtemperatur zerfällt er in ihnen selbst unter N_2 bereits in merklichem Ausmaß unter Abscheidung dunkler Flocken. Luftzutritt führt zu rascher, vollkommener Entfärbung der Lösung; in ihr findet sich dann, nach Abfiltrieren des Niederschlags gaschromatographisch leicht nachzuweisen, nur unverändertes $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$. Dies beweist zugleich nochmals die Konstitution der unter 1.2 beschriebenen $\text{Co}(\text{I}, \text{II})$ -Komplekkationen.

Während N_2 -gesättigtes Wasser Hexanlösungen von Di-hexamethylbenzol-kobalt praktisch nicht verändert, oxydiert Durchschütteln mit lufthaltigem Wasser das komplex gebundene Metall rasch. Auf dem Wege zu völligem hydrolytischen Zerfall des Komplexes in $\text{Co}^{++}\cdot\text{aqu}$ und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ werden die Stufen der bekannten gelben, wenig stabilen, mit geeigneten An-

ionen fällbaren Co(I)- und Co(II)-Komplexbkationen durchlaufen. Schneller und einheitlicher erfolgt die Oxydation durch Zusatz von FeCl_3 zur sauren wäßrigen Lösung (1.33); gleichzeitig zugefügtes PtCl_6^{--} fällt das entstehende Co(II)-Komplexbkation sofort als schwerlösliches $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$, welches mit dem nach 1.221 dargestellten Produkt identisch ist.

Im Gegensatz zu diesen, einen Phasenübergang erfordernden Reaktionen gelingt die Oxydation in homogener Hexanphase z.B. mit J_2 , wobei gemäß



zunächst das gelbe, leicht zersetzliche, lichtempfindliche Jodid des Co(I)-Komplexbkations ausfällt, das auch nach 1.212 durch Fällung aus wäßriger Lösung erhalten werden kann. Weiteres, über 1 Oxydationsäquivalent hinaus zugesetztes Jod wird rasch unter Bildung von dunklem Niederschlag verbraucht; infolge dieser, schon bei Eintropfen des ersten Jods nicht ganz auszuschließenden Reaktion ist es schwierig, einheitliche Produkte zu erhalten. Besser geeignet zum analytischen Nachweis des Co(I)-Komplexbkations ist das schwerlösliche, stabile $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$, das man durch doppelte Umsetzung erhält, wenn man das Jodid in Äthanol löst und unter Rühren in eine wäßrige NH_4PF_6 -Lösung eintropft.

Wie damit gezeigt ist, sind die Bildungsreaktionen für Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) umkehrbar. Sie stellen Redoxvorgänge am Zentralmetall dar, in die die Liganden offenbar stabilisierend eingreifen.

Wasserstoff blieb in Gegenwart von Raney-Nickel ohne Einwirkung auf Hexanlösungen von $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$. Nach der Zersetzung durch Luft konnte gaschromatographisch nur Hexamethylbenzol nachgewiesen werden.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen (in Benzol) bewiesen

das Vorliegen von monomeren $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ - Molekülen.

Auf der magnetischen Waage verhielt sich der $\text{Co}(\text{O})$ -Komplex erwartungsgemäß paramagnetisch. Den molaren Suszeptibilitäten

T [°K]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$
295	+ (1511 $\pm$ 75)
83	+ (6289 $\pm$ 314)

zufolge liegt ein effektives magnetisches Moment von

$$\mu_{\text{eff.}} = 1.86 \text{ B.M.}$$

d.h. ein ungepaartes Elektron vor. Für die gelöste Substanz fand sich aus NMR-Messungen an Hexanlösungen ein Moment gleicher Größe ¹⁶⁾.

Eine Überraschung brachte die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments: statt des für Komplexe vom Di-benzolchrom(0)-Typ erwarteten Wertes $\mu = 0$ fanden wir für Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) ein innerhalb der Fehlergrenzen vom Solvens (Benzol, Cyclohexan) unabhängiges Moment von

$$\mu_{250} = 1.78 \pm 0.07 \text{ D}$$

Im Zusammenhang mit der damit bewiesenen unsymmetrischen Ladungsverteilung dürfte auch stehen, daß nach dem Debyeogramm $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ein von $\text{Cr}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ verschiedenes Kristallgitter aufweist ¹⁷⁾. $\text{Fe}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ kristallisiert demgegenüber mit $\text{Cr}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ isomorph ⁸⁾.

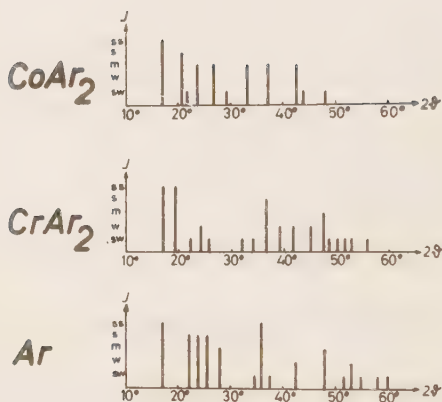


Abb.1

Strichdiagramme der CrK α -Debye-Scherrer-Aufnahmen der Di-hexamethylbenzol-Komplexe von Co⁰ und Cr⁰.

Zum Vergleich ist Hexamethylbenzol = Ar mit aufgeführt.

Intensitäten (geschätzt):

ss = sehr stark
s = stark
m = mittel
w = schwach
sw = sehr schwach

Die IR-Spektren aller oben genannten Verbindungen zeigen andererseits, zumindest im NaCl-Bereich, weitgehende Übereinstimmung (vgl. Anhang des Experimentellen Teils, S. 74)

Das UV-Spektrum von Co⁰[C₆(CH₃)₆]₂ war unter den gegebenen apparativen Voraussetzungen nicht einwandfrei aufzunehmen, insbesondere ließ sich die Extinktion der bei 310 m μ auftretenden breiten Absorptionsbande nicht berechnen; im Verlauf der recht raschen Komplexzersetzung erscheint neben ihr die aufgespaltene 270 m μ - Bande des Hexamethylbenzols, die nach völligem Zerfall des Komplexes das Bild allein bestimmt.

Zur Frage der Existenz von Di-benzol-kobalt(0)

Versuche, unsubstituiertes Co(C₆H₆)₂ darzustellen, scheiterten bisher ohne Ausnahme. Zwar gelingt es, im System CoCl₂/AlCl₃/Benzol Co-haltige, filtrierbare, in Benzol und Hexan schwerlösliche "Primärkomplexe" darzustellen, jedoch zersetzen sich diese solvolytisch in H₂O wie auch in flüssigem NH₃ so rasch, daß es weder möglich ist, ein Komplexkation auszufällen, noch dieses im statu nascendi zu einem isolierbaren Co(0)-Komplex zu reduzieren. Auch mit Natriumamalga führte die Umsetzung des Primärkomplexes nicht zum Erfolg.

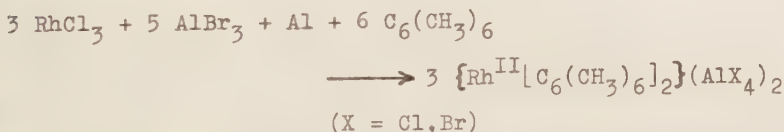
1.4 Di-hexamethylbenzol-Komplekationen des Rhodiums ⁹⁾

Vorbemerkungen

Die Auffindung der Di-hexamethylbenzol-Co(I)- und -Co(II)-Komplekationen ließ erhoffen, daß auch die gruppenhomologen Rh(I)- und Rh(II)-Komplexe darstellbar wären. Sie wurden durch reduktive FRIEDEL-CRAFTS-Synthese nach Abänderung der im Co-System bewährten Reaktionsbedingungen zugänglich: Verwendung von AlBr_3 und höhere Temperatur sind dazu notwendig. Das "Schlüsselprodukt" ist der Rh(II)-Primärkomplex.

1.41 $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$

RhCl_3 setzt sich bei Zugabe eines Reduktionsäquivalents Aluminium in einer Schmelze von AlBr_3 und Hexamethylbenzol bei 150° im Laufe von 24 Stunden etwa gemäß der Gleichung



zu einem tiefroten "Primärkomplex" um. Zweckmäßiger läßt man das Gemisch aus RhCl_3 , AlBr_3 und Al bei 160°C längere Zeit vorreagieren; gibt man dann $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ zu, so tritt die Komplexbildung im Laufe weniger Stunden schon bei 135°C ein. Schonende Hydrolyse setzt aus dem so erhaltenen Primärkomplex das blutrote Di-hexamethylbenzol-Rh(II)-Kation (1.410) frei, das mit PF_6^- als leuchtend rotes, in H_2O mäßig lösliches, zersetzliches $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$ und mit PtCl_6^{--} als dunkelrotes, in organischen Lösungsmitteln und Wasser weitgehend unlösliches, luftstabiles $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ gefällt werden kann (1.411 und 1.412). Die Zusammensetzung dieser, in Ausbeuten von 40-60 % erhältlichen Komplexsalze

wurden durch Analysen und IR-Spektrum (siehe Anhang des Experimentellen Teils, S.74) gesichert.

Auf der magnetischen Waage wurden für $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$ folgende Suszeptibilitäten gemessen:

T [°K]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$
291	+ (739 $\pm$ 72)
193	+ (1162 $\pm$ 108)
90	+ (2461 $\pm$ 215)

Wie sich daraus ergibt, weist das Rh(II)-Komplekkation einen Paramagnetismus von

$$\mu_{\text{eff.}} = 1.32 \pm 0.08 \text{ B.M.}$$

auf, erwartungsgemäß e i n e m ungepaarten Elektron entsprechend.

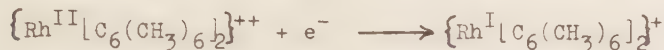
In seinem chemischen Verhalten gleicht das Rh(II)-Komplekkation dem gruppenhomologen $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ weitgehend. Wie dieses ist es nur in neutraler oder saurer wäßriger Lösung mäßig beständig; in alkalischer Lösung oder in der Hitze zerfällt es sofort. Jedoch ließ sich keine Neigung zu einer zu 1.23 analogen Valenzdisproportionierung feststellen: Proben, die gelöstes $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$ enthielten, hatten noch nach Tagen die intensiv rote Komplexfarbe.

1.42 $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Die auf die Darstellung des gruppenhomologen Co(I)-Komplekkations mit Erfolg angewandte reduzierende FRIEDEL-CRAFTS-Synthese läßt sich auf die direkte Darstellung des Di-hexamethylbenzol-Rh(I)-Kations nicht übertragen, da bei Zugabe von zwei oder mehr Reduktionsäquivalenten Aluminium zur Schmelze

bereits Reduktion zu metallischem Rhodium eintritt.

Es gelingt jedoch, das nach 1.410 dargestellte Rh(II)-Komplekkation in stark saurer Lösung mit Zink gemäß



zu dem gesuchten, gelben, recht stabilen Rh(I)-Komplekkation zu reduzieren (1.420). Die Vollanalyse des mit PF_6^- in Ausbeuten von ca. 20 % (bez. auf eingesetztes RhCl_3) fällbaren, in Aceton leicht-, in Äther schwerlöslichen Niederschlags (1.421) erwies die Zusammensetzung $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$. Während das IR-Spektrum dieser Substanz wie erwartet weitestgehend mit dem von $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ übereinstimmt (vgl. Anhang des experimentellen Teils), zeigte die Untersuchung auf der magnetischen Waage einen überraschenden Unterschied zu dessen Paramagnetismus auf ¹⁰). Aus den Suszeptibilitäten

T [°K]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{Mol}]$
292	- (378 ± 86)
90	- (344 ± 86)

ergibt sich, daß $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ diamagnetisch ist. Die beiden Überschusselektronen sind demnach hier spingekoppelt.

1.43 Zur Frage der Existenz von $\{\text{Rh}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$

Im Gegensatz zu den neu aufgefundenen Rh(I)- und Rh(II)-Komplekkationen ließ sich das der Edelgasregel entsprechende Di-hexamethylbenzol-Rh(III)-Kation trotz vieler Bemühungen nicht fassen, obwohl es von ZAPF bereits beschrieben worden ist ¹³). Setzt man RhCl_3 mit AlBr_3 und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ohne Al unter N_2 in der üblichen Schmelzreaktion miteinander um, so erhält man, im Ergebnis mit 1.410 fast völlig übereinstimmend, einen tiefroten Primärkomplex, dessen Hydrolyse eine intensiv rote

Lösung ergibt. Die Vollanalyse des daraus mit PtCl_6^{--} gefällten dunkelroten Niederschlags zeigte, daß praktisch einheitliches $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ vorlag; C- und H-Gehalt waren nur minimal in Richtung auf den entsprechenden $\text{Rh}(\text{III})$ -Komplex verschoben (1.244). Wie schon betont wurde (1.24), kann aus diesem Ergebnis wohl nur geschlossen werden, daß $\text{Rh}(\text{III})$ -Komplekkationen wegen ihrer hohen Metall-Aufladung instabil sind und daher Zerfalls- bzw. Disproportionierungsreaktionen unterliegen.

Die Instabilität von höherwertigen Di-hexamethylbenzol-Rh-Komplekkationen geht auch aus einem Oxydationsversuch hervor, bei dem die saure, $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ enthaltende wäßrige Lösung mit $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ umgesetzt wurde. Bei raschem Arbeiten gelang es, aus der entstandenen gelben Lösung mit PtCl_6^{--} einen schwerlöslichen gelbbraunen Niederschlag auszufällen. Dieser zersetzte sich jedoch beim Trocknen am Hochvakuum selbst bei Lichtausschluß unter Schwarzfärbung so rasch, daß keine Analyse möglich war.

1.5 Di-hexamethylbenzol-Komplekkationen des Iridiums =====

Vorbemerkungen

Für die Darstellung von Di-hexamethylbenzol-iridium-Komplekkationen gilt im wesentlichen dasselbe wie für die des Rhodiums. Hohe Temperatur und lange Reaktionszeiten sind erforderlich, um die Komplexbildung ausgehend von IrCl_3 zu erreichen. Entsprechend der allgemeinen Erfahrung hinsichtlich der Ausbeuten an Komplexen mit Metallen der 2. und 3. Übergangsreihe nimmt die Ausbeute beim Übergang von Rh zu Ir stark ab.

1.51 Zur Frage der Existenz von $\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$

Wie schon ZAPF beschrieben hat ¹³⁾, führt das Zusammenschmelzen von IrCl_3 , AlCl_3 (oder AlBr_3) und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ zu dunkelrotbraunen "Primärkomplexen", deren Hydrolyse recht zer-

setzliche, gelborange Lösungen ergibt. Der Schluß, daß dabei primär $\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$ gebildet bzw. freigesetzt wird, liegt zunächst ebenso nahe wie bei der von RhCl_3 ausgehenden Reaktion. Wie dort blieben aber auch hier alle Versuche, im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysenreines $\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2(\text{PtX}_6)_3$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ durch Fällung der Hydrolysate mit H_2PtCl_6 bzw. H_2PtBr_6 darzustellen, erfolglos.

Neben der offenbar grundsätzlichen Schwierigkeit, die labilen dreiwertigen Komplexkationen schnell genug durch Fällung hinreichend schwerlöslicher Salze zu stabilisieren, traten unvorhergesehene Komplikationen durch Halogenaustausch am PtX_6^{--} -Anion auf, die weder im Rh- noch im Co-System eingetreten und auch von ZAPF niemals erwähnt worden waren. So zeigte die Vollanalyse eines aus der Aufarbeitung des umgesetzten Systems $\text{IrCl}_3/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ erhaltenen gelben, sehr stabilen "Hexachloroplatinats" zwar richtige C- und H-Werte (!), doch wurden beträchtliche Mengen an Br und ein für die Zusammensetzung $[\text{IrC}_{24}\text{H}_{36}]_2(\text{PtX}_6)_3$ völlig falscher Ir/Pt - Quotient gefunden. (1.511). Um gemischte Halogensysteme zu vermeiden, wurde daher nach AlBr_3 -Schmelzen mit H_2PtBr_6 gefällt, doch brachte die Analyse der wegen ihrer relativ guten Löslichkeit ungünstigeren komplexen Hexabromoplatinate Resultate, aus denen auf die gleichzeitige Mitanwesenheit und Mitfällung von $\{\text{Ir}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ geschlossen werden mußte. (1.512)

Auf der anderen Seite waren Versuche, nach AlCl_3 -Schmelzen mit PtCl_6^{--} zu fällen und so zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, wohl auch deshalb erfolglos, weil zur Erreichung des notwendigen Umsatzes in der Schmelze so hohe Temperaturen notwendig waren (ZAPF gibt $170-175^\circ\text{C}$ an ¹³⁾), daß unkontrollierbare Veränderungen des Hexamethylbenzols eintraten. Wie gaschromatographische Untersuchungen zu diesem Problem zeigten, entstehen im System IrCl_3 bzw. $\text{RhCl}_3/\text{AlCl}_3$ $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ bereits beim Überschreiten von 150°C ähnlich wie aus Mesitylen (vgl. 1.241) niedere Kohlenwasserstoffe, die nur von der Zerstörung des Kohlenstoff-Skeletts von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ herühren können.

1.52 $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Die Anwendung der reduzierenden FRIEDEL-CRAFTS-Synthese, die bei den gruppenhomologen Systemen des Kobalts und Rhodiums die Reduktionen $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ bzw. $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{II}}$ unter Bildung der entsprechenden Di-hexamethylbenzol-Komplexe ermöglicht hatte, blieb bei Verwendung von IrCl_3 völlig ohne Erfolg. Bei Zusatz von 1 oder 2 Reduktionsäquivalenten Al zur Schmelze entstanden nach der üblichen Umsetzung und Aufarbeitung ebenso wie in den Ansätzen ohne Al orangebraune, instabile, relativ farbschwächere Lösungen. Analysen von PtCl_6^{--} -Fällungen zeigten, daß höchstens ein Teil des Ir^{III} zu Ir^{II} reduziert war; ein einheitliches Produkt ließ sich nicht fassen. Überschuß von Al führt wie im Rh-System unter Grauschwarz-Färbung der Schmelze zur Abscheidung von metallischem Ir; Hydrolysate sind dann vollkommen farblos.

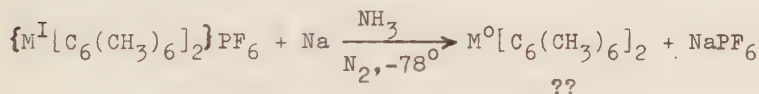
Als stabilstes Di-hexamethylbenzol-Komplexe des Iridiums konnte schließlich $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ durch Reduktion mit Zn/HCl aus den offenbar uneinheitlichen Hydrolysaten der ohne Al hergestellten Primärkomplexe zugänglich gemacht werden. (1.520) Führt man ihre Hydrolyse reduzierend, d.h. unter Zusatz von HCl und Zn -Granulat, solange durch, bis das Hydrolysat praktisch farblos (in dicken Schichten schwach gelb) geworden ist, so läßt sich nach dem Filtrieren daraus mit PF_6^- ein praktisch farbloser, schwerer Niederschlag ausfällen (1.521). Zum gleichen Ergebnis führt die Anwendung eines langen Säulen-JONES-Reduktors.

Trotz vieler Bemühungen um exakte C- und H-Analysen blieben die Werte für das sehr stabile, aus Äthanol umkristallisierbare Komplexsalz $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ hartnäckig etwas zu tief, doch zeigte die Vollanalyse das erwartete Verhältnis $\text{Ir}/\text{P} = 1$. NMR-Messungen an Acetonlösungen von dieser Verbindung erwiesen Diamagnetismus des $\text{Ir}(\text{I})$ -Komplexkations ¹⁶⁾, das damit dem des Rh^{I} erwartungsgemäß völlig gleicht.

Vergleicht man die Stabilität der freien Di-hexamethylbenzol-Co(I), Rh(I), Ir(I)-Kationen, so zeigt diese der allgemeinen Erfahrung mit Gruppenhomologen gemäß ein deutliches Anwachsen in Richtung $\text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{I}}$, verbunden mit der Abnahme der Farbintensität der freien Ionen und ihrer Hexafluorophosphate, die auch in den Zersetzungspunkten den gleichen Gang zeigen. Die Ausbeuten an $\{\text{M}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ sinken trotz Verschärfung der Reaktionsbedingungen von M = Co (85-90%) über M = Rh (17-20 %) zu M = Ir (4-5%) stark ab.

1.53 Zur Frage der Existenz von Di-hexamethylbenzol-Komplexen des 0-wertigen Rhodiums und Iridiums

Wie unter 1.3 berichtet worden ist, hatte die Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Darstellung von extrem luftempfindlichem $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ aus den paramagnetischen Komplexsalzen ermöglicht. Von den dabei gewonnenen methodischen Erfahrungen ausgehend schien es verlockend, auch die Darstellung der gruppenhomologen Komplexe $\text{Rh}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ und $\text{Ir}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ zu versuchen. Sind doch von Rh^0 und Ir^0 bisher keine π -Komplexe mit ungeladenen aromatischen Ligandensystemen bekannt. - Gemäß der Gleichung



wurden die nach 1.421 bzw. 1.521 dargestellten Hexafluorophosphate der einwertigen Komplexkationen unter Rühren und strengstem Luftausschluß in Gegenwart von Hexan mit mindestens äquivalenten Mengen Natrium umgesetzt. Dieses reagierte anfangs sehr rasch, später zögernd, ohne dass es zur Abscheidung von metallischem Rhodium oder Iridium kam. Die Aufarbeitung der Ansätze ergab wie im Fall des Kobalts jeweils eine intensiv gefärbte, sehr luftempfindliche organische Phase, tief rotbraun bei Rh, orangebraun bei Ir. Sie zersetzte sich beim Versuch, an N_2 -gesättigtem, teilweise desaktiviertem Al_2O_3 zu chromatographieren.

Vorerst blieben die begonnenen Versuche, aus den konzentrierten Hexanlösungen die Komplexe durch Tiefkühlung zur Kristallisation zu bringen, ohne Erfolg; es kam lediglich zum Ausfrieren ziemlich amorpher, bräunlich-oranger Niederschläge, die sich z.T. beim Trocknen auf der Frittenplatte zersetzten. Aus diesem Grunde wurde anschließend versucht, die Metall(0)-Komplexe durch Rückoxydation in Salze der Komplexkationen zu überführen und damit einen indirekten Beweis für die Bildung der Elementkomplexe zu erbringen.

Die durch den nötigen Phasenübergang erschwerten Oxydationen mit wäßriger, HCl-saurer FeCl_3 -Lösung, der zum Abfangen der Komplexkationen H_2PtCl_6 zugefügt wurde, ergaben unter Entfärbung der Hexanphase wie erwartet Hexachloroplatinat-Fällungen, deren Analysenwerte das C/H-Verhältnis von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ aufwiesen, sich jedoch noch nicht eindeutigen Formeln zuordnen ließen. Blaßorange, luftstabile, gut ausgebildete Nadeln, die durch Grenzflächenkristallisation im Falle des Iridiums erhalten wurden, waren diamagnetisch und lassen nach den Ergebnissen der C/H-Analyse auf die zunächst unerwartete Zusammensetzung $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2 \text{PtCl}_6$ schließen. (1.531)

Unerwartet ist auch die aus NMR-Messungen an konzentrierten Hexanlösungen des Rh(0)-Komplexes abzuleitende Aussage, daß dieser diamagnetisch ist ¹⁶⁾. Für monomeres $\text{Rh}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ muß man Paramagnetismus erwarten.

Die Ergebnisse dieser vorläufigen Untersuchungen führen zu der Vermutung, daß sich bei der Reduktion der Komplexsalze des Rhodiums und Iridiums im Ammonosystem möglicherweise mehrkernige Komplexe bilden.

1.6 Experimentelle und theoretische Aspekte zur Anwendung der Edelgasregel auf Di-aromaten-metall - Komplexe

1.61 Aussagen experimenteller Resultate zur Edelgasregel

Die experimentelle Arbeit auf dem Gebiet der π -Komplexe von Übergangsmetallen mit zwei benzoiden Liganden hatte sich, wie schon eingangs kurz umrissen wurde, zumeist empirisch an der Edelgasregel orientiert. Schließt man die zuvor berichteten neuen Ergebnisse mit ein, so ergibt sich in zusammenfassender Darstellung nunmehr folgendes Bild vom Existenzbereich derartiger Verbindungen:

x	V	Cr	Mo	W	Mn	Tc	Re	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Σe^-
4	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	[E]-2
5	O	I	I	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	[E]-1
6	.	O	O	O	I	I	I	II	II	II	III?	III?	III?	[E]
7	.	.	.	.	.	.	.	I	.	.	II	II	.	[E]+1
8	.	.	.	.	.	.	.	O	.	.	I	I	I	[E]+2
9	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	O	O?	O?	[E]+3
A	B													C

Tabelle 1 : Übersicht über die bisher dargestellten und vermuteten π -Komplexe von Übergangsmetallen mit zwei benzoiden Liganden (Stand März 1964)

Spalte A

Valenzelektronenzahl x des freien Metalls. Für Kationen gilt nd^x , für Elemente $[nd, (n+1)s]^x$ mit $n = 3, 4, 5$ als Elektronenkonfiguration.

Spalte B

Gesamtladung des Komplexes bzw. Komplexkations, zugleich Oxydationszahl des Zentralmetalls.

Spalte C

durch Komplexbildung erreichte Elektronenzahl des interannularen Raums, bezogen auf die vom Metall formal angestrebte Edelgaskonfiguration $[E] = [Kr], [Xe], [Rn]$ für $n = 3, 4, 5$.

Aus Tabelle 1 sind sehr klar folgende Tatsachen abzuleiten:

1. Formale Edelgas-Elektronenkonfigurationen des Zentralmetalls bilden sich im "interannularen Raum" nur dann, wenn die nd^6 - bzw. $[nd, (n+1)s]^6$ -Valenzelektronenkonfiguration des Metalls ohne negative oder hohe positive Aufladung erreicht werden kann.
2. Überschreitungen der Edelgaskonfiguration finden nur dort statt, wo das komplexe System hohen Oxydationszahlen des Metalls und des Gesamtkomplexes ausweicht.
3. Unterschreitungen der Edelgaskonfiguration werden nur dort gefunden, wo das komplexe System negativen Aufladungen des Metalls ausweicht. Sie werden der Bildung von Di-aromaten-metall-Komplexanionen vorgezogen.

1.62 Aussagen der MO-Theorie zur Edelgasregel

Die experimentellen Ergebnisse und die oben daraus abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten bestätigen die Richtigkeit der Schlüsse, die CRAIG und DOGGETT vor kurzem aus Untersuchungen über die "Theoretische Basis der Edelgasregel" ¹⁸⁾ gezogen haben. Die Autoren kamen u.a. zu folgenden, an Tab.1 leicht verifizierbaren Aussagen:

1. Es kann nicht erwartet werden, daß die Edelgasregel von den am Beginn der ersten Reihe stehenden Übergangsmetallen erfüllt wird. Da diese zu geringe Kernladungs- und d-Elektronenzahlen aufweisen, können die Liganden das Potential nicht soweit verändern, wie es für die Stabilisierung der Edelgaskonfiguration erforderlich ist.
2. Die Edelgasregel versagt ebenfalls für die am Ende der ersten Übergangsreihe stehenden Metalle. Die wegen der ansteigenden effektiven Kernladungszahlen zunehmend kontrahierten d-Orbitale verschlechtern in gleichem Maße die Möglichkeit der Überlappung mit Liganden-Akzeptor-Orbitalen und damit zur Stabilisierung durch Rückbindung.

3. Die unter 1.) und 2.) genannten elektronischen Bedingungen lassen Unterschreitungen der Edelgaskonfigurationen am ehesten für die am Beginn, Überschreitungen am ehesten für die am Ende der Reihe stehenden Übergangsmetalle erwarten.

Wie dies bereits angedeutet, geht die theoretische Behandlung der Bindungsphänomene in Di-aromaten-metall - Komplexen zumeist von der molecular orbital (MO-) Theorie aus, da zwischen den Liganden- π -Elektronen und den Valenzelektronen des Metalls starke Wechselwirkungen eintreten. Nach RUCH¹⁹⁾²⁰⁾ entstehen durch Kombination von symmetriegleichen n-Molekülorbitalen der Ringliganden mit denen der beteiligten s-, p- und d-Orbitale des Metalls neunzehn neue Molekülorbitale, von denen neun als bindend, die restlichen zehn als lockernd (antibindend) anzusehen sind. Für den hier allein zu betrachtenden Grundzustand von Di-aromaten-metall-Komplexen sind nur die elf energieärmsten ("untersten") Orbitale wesentlich, in denen sich maximal 22 Elektronen (12 π -Elektronen der Liganden und 10 Metall-Valenzelektronen) aufhalten können.

Wie man aus dem auf S.31 wiedergegebenen RUCH'schen Energieschema für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ leicht erkennt und wie es besonders auch ORGEL betont hat²¹⁾, ist die bevorzugte Bildung von Komplexen mit formal edelgaskonfiguriertem Zentralmetall qualitativ gut mit der Tatsache erklärbar, daß nur 18 (12 π - und 6 Metall-) Elektronen in energetisch günstige, bindende Molekülorbitale aufgenommen werden können.

Damit gelangt die MO-Theorie zu der wichtigen, mit dem Experiment übereinstimmenden Aussage, dass Überschreitungen der Edelgaskonfiguration grundsätzlich möglich sind, jedoch infolge der notwendig werdenden Besetzung antibindender Orbitale zum Absinken der Komplexstabilität führen müssen.

Die beiden bisher dargestellten Extremfälle $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit zwei und $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ mit 3 Überschuelelektronen können als überzeugende Beweise dafür gelten, wenn man z.B. ihre geringe thermische Stabilität mit der von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{Cr}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ vergleicht.

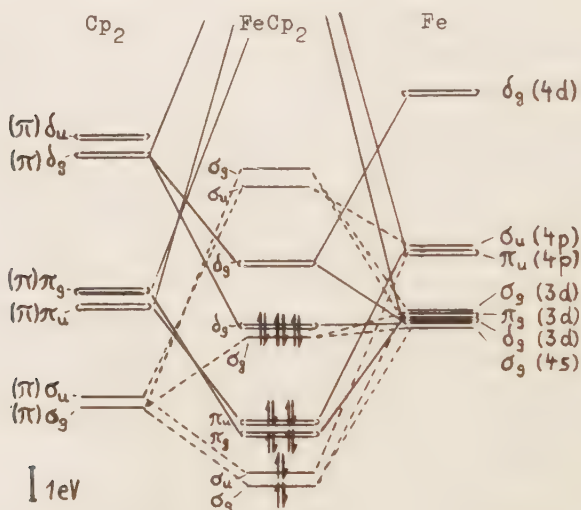


Abb. 2 : Energieschema des Ferrocens nach RUCH 19) (20)

1.63 Das magnetische Verhalten und seine Aussagen über die MO-Termfolge von Komplexen mit Überschuelelektronen

Die magnetischen Momente von Komplexverbindungen sind ein wichtiges Kriterium für die Richtigkeit von MO-Rechnungen, soweit diese die relative Termfolge und die eventuelle Orbital-Entartung des energetisch tiefsten antibindenden Zustands betreffen. Es ist daher interessant, die von den neu dargestellten Kobalt-, Rhodium- und Iridium-Komplexen erhaltenen

Daten sowie die der schon bekannten, isoelektronischen Verbindungen mit den inzwischen erfolgten MO-Berechnungen der in Frage kommenden Orbitale zu vergleichen.

Die folgende Tabelle 2 zeigt zunächst, daß sich die neu dargestellten Kobalt-Komplexe in ihrem magnetischen Verhalten genau in die Reihe der bis jetzt bekannten isoelektronischen Di-aromaten-metall-Komplexe einfügen und sie um ein wichtiges Glied erweitern. In der Chemie der sonst den Di-benzol-metall-komplexen recht ähnlichen Metall-di-cyclopentadienyle gibt es vorerst kein Gegenstück zu $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$, da dort $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit 2 Überschußelektronen bereits den Extremfall darstellt.

Komplex	K_M	μ_{eff} [B.M.]	S	Σe^-
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cp}_2]^0$	d^7	1.76	1/2	$[\text{Kr}]\uparrow$
$[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^+$	d^7	1.89	1/2	$[\text{Kr}]\uparrow$
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Ar}_2]^{++}$	d^7	1.73	1/2	$[\text{Kr}]\uparrow$
$[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cp}_2]^0$	d^8	2.86	1	$[\text{Kr}]\uparrow\uparrow$
$[\text{Fe}^0\text{Ar}_2]^0$	$(3d,4s)^8$	3.08	1	$[\text{Kr}]\uparrow\uparrow$
$[\text{Co}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^+$	d^8	2.95	1	$[\text{Kr}]\uparrow\uparrow$
$[\text{Co}^0\text{Ar}_2]^0$	$(3d,4s)^9$	1.86	1/2	$[\text{Kr}]\uparrow\uparrow\uparrow$

Tabelle 2: Elektronenkonfigurationen und magnetische Momente der Di-aromaten-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels mit $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ und $\text{Ar} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$. Die Pfeile repräsentieren die Überschußelektronen und geben deren Spinrichtung an.

K_M = Valenzelektronenkonfiguration des freien Zentralatoms bzw. -ions vor der Komplexbildung

S = Gesamt-Spinmoment

$[\text{Kr}]$ = Krypton-Elektronenkonfiguration

Σe^- = Summe der Metall-Valenz- und Liganden- π -Elektronen

Die magnetischen Momente der isoelektronischen Di-aromaten- $\text{Fe}^0, \text{Co}^{\text{I}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe erfordern bereits die Existenz eines

den Molekülorbitalen der Krypton-Schale folgenden doppelt entarteten Energiezustands. Da mit dem nun verwirklichten Übergang $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^+ \rightarrow \text{Co}^0\text{Ar}_2$ die experimentelle Aussage möglich geworden ist, daß das neu hinzukommende Überschusselektron das Gesamt-Spinnmoment nicht weiter erhöht, sondern reduziert, scheidet die noch denkbare Alternative eines nahezu dreifach entarteten Energiezustands aus. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem von RUCH für Ferrocen aufgestellten, in Abb.2, S.31 wiedergegebenen Termschema. Seine Übertragung auf $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ kann aber natürlich nur dann gerechtfertigt werden, wenn die Voraussetzungen hinsichtlich der Symmetrie des Molekülbaus erfüllt sind; dies erscheint wegen des gefundenen Dipolmoments vorerst zweifelhaft (vgl. 1.7).

Wie R.D.FISCHER vor kurzem zusammenfassend gezeigt hat, geben die mit verschiedenen Näherungen berechneten Orbitalenergien hinsichtlich der Termfolge im hier interessierenden Übergangsgebiet zwischen bindenden und lockernden Orbitalen ein sowohl qualitativ wie auch quantitativ sehr uneinheitliches Bild. ²²⁾ Lediglich aus den von DAHL und BALLHAUSEN für Ferrocen angegebenen Werten ist klar ersichtlich, daß Di-cyclopentadienyl-nickel den Gesamtspin $S = 1$ aufweisen muß ²³⁾.

Anders als bei den Komplexen der 3d-Metalle scheint die Termfolge bei denen der 4d- und 5d-Metalle zu liegen. Die Auffindung des paramagnetischen Rh(II)-Komplekkations und der diamagnetischen Rh(I)- bzw. Ir(I)-komplekkationen ermöglichte hier erstmals eine experimentelle Aussage.

Komplex	K_M	$P_{\text{eff.}}$ [B.M.]	S	Σe^-
$[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Ar}_2]^{++}$	$4d^7$	1.32	1/2	$[\text{Xe}] \uparrow$
$[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^+$	$4d^8$	0	0	$[\text{Xe}] \uparrow\downarrow$
$[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Ar}_2]^+$	$5d^8$	0	0	$[\text{Rn}] \uparrow\downarrow$

Tabelle 3 Elektronenkonfigurationen und magnetische Momente der Di-aromaten-Komplexe von Rh(II), Rh(I), Ir(I) mit $\text{Ar} = \text{C}(\text{CH}_3)_6$; Abkürzungen siehe Tab.2, S.32

Hier folgt demnach den Orbitalen der Xe- bzw. Rn-Schale ein einfaches entartetes Molekülorbital. Da bisher weder $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ noch $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aufgefunden wurde, fehlt isoelektronisches Vergleichsmaterial aus dieser Verbindungsklasse; weitere MAR_2 -Komplexe mit $4d^8$ - bzw. $5d^8$ -konfiguriertem Zentralmetall sind ebenfalls unbekannt (vgl. Tab.1, S.28). Das beobachtete magnetische Verhalten bestätigt jedoch die oft gefundene Tatsache, daß in Komplexen der 4d- bzw. 5d-Metalle eine ausgeprägte Neigung zur Spinpaarung besteht; so ist z.B. $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ im Gegensatz zu $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ diamagnetisch.

1.7 Zur Frage der Molekülstruktur von $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$

=====

Strukturelle Probleme von π -Komplexen der Übergangsmetalle mit zwei Benzol-Liganden standen nach der grundsätzlichen Aufklärung des Molekülbaus von Di-benzol-chrom(0) durch FISCHER und WEISS ³⁾ nur noch selten zur Diskussion. Sieht man von der noch nicht endgültig entschiedenen Frage ab, ob D_{6d} - oder D_{3d} -Symmetrie vorliegt, so ist man sich heute allgemein darüber einig, daß Komplexe vom Di-benzol-chrom-Typ doppelkegelartig gebaute, zentrosymmetrische Durchdringungskomplexe sind, in denen nach eigener Auffassung Liganden und Zentralatom durch sechs trigonal-antiprismatisch gerichtete, koordinativ-kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Die Ergebnisse aller angewandten Methoden der Strukturermittlung zeigen, daß den Di-aromaten-M(0)-Komplexen von Mo, W, V und Fe sowie den zahlreichen Komplexkationen (vgl. Tab.1, S.28) das gleiche Bauprinzip zugrundeliegt.

Es kommt daher sehr unerwartet, daß $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ein beträchtliches Dipolmoment aufweist und abweichend vom Gittertyp der unter sich isomorphen Di-hexamethylbenzol-Komplexe des Chroms und Eisens kristallisiert. Ersterer hat erwartungsgemäß kein Dipolmoment, von letzterem liegt keine Messung vor.

Die naheliegende Frage, ob diese strukturellen Eigenheiten als Ausprägung der bis jetzt beispiellosen Elektronenkon-

figuration des Co(0) -Komplexes anzusehen sind, wirft interessante Struktur- und Bindungsprobleme auf. NYHOLM gibt in einer vergleichenden Zusammenstellung von Komplexen, deren Zentralmetall formal eine d^9 -Konfiguration aufweist, zwei Möglichkeiten an, mit denen diese Moleküle dem durch sechsfache Koordination erreichten energetisch ungünstigen Zustand ausweichen: Dimerisation oder Valenzdisproportionierung. Beides tritt bei $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ nicht ein. Die Stabilisierung erfolgt offenbar durch eine innermolekulare Umstrukturierung, deren Ergebnis wohl kaum anders als durch Röntgenstrukturanalyse endgültig aufgeklärt werden kann. Wegen des Paramagnetismus sind NMR-spektroskopische Informationen nicht zugänglich, jedoch könnten vielleicht ESR-Messungen weiteren Aufschluß über die Ladungsverteilung geben, die wesentlich von Art und Ausmaß der Lokalisierung der Überschußelektronen im interannularen Raum oder sogar im unmittelbaren Ringbereich bestimmt sein dürfte.

Zur Deutung des Dipolmoments bieten sich verschiedene, aus dem Bautyp von Di-benzol-chrom(0) durch Verlust der Zentrosymmetrie hervorgegangene Strukturen an, die abschließend als Möglichkeiten A-C kurz diskutiert werden sollen:

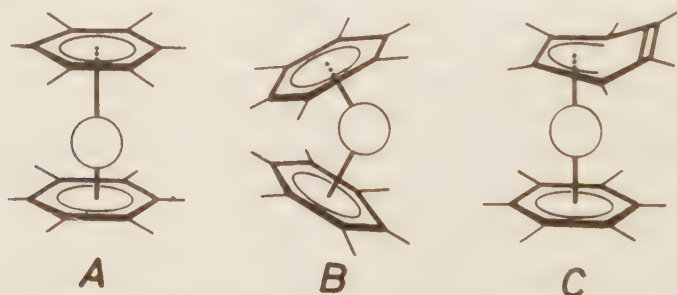


Abb. 3: Mögliche Molekülstrukturen von $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$

Verlust der Zentrosymmetrie tritt ein:

- A unter Beibehaltung zueinander paralleler Ringe durch Ausbildung verschieden großer Metall-Ring-Abstände.
- B durch Schrägstellung der Ringe gegeneinander, wie sie

z.B. für $(C_5H_5)_2MoH_2$ berechnet ²⁶⁾, gefunden ²⁷⁾
und für $Pb(C_5H_5)_2$ angenommen wurde ²⁸⁾.

- C durch unvollkommene Einbeziehung des π -Elektronen-Sextetts e i n e s Ringes in die komplexe Bindung. Dieser, für $C_5H_5RhC_6(CF_3)_6$ der Röntgenstrukturanalyse zufolge gefundene Strukturtyp ²⁹⁾ kommt jedoch für den $Co(O)$ -Komplex kaum in Betracht. Das gemessene Dipolmoment erscheint hierfür zu groß; Hydrierversuche blieben zudem erfolglos.

Da das Molekül einen entarteten Grundzustand aufweisen dürfte, sind auch Verzerrungen vom JAHN-TELLER-Typ denkbar. Selbst wenn diese wie etwa im Falle der oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen zu Symmetrierniedrigungen führten, könnte damit aber die intramolekulare Verschiebung der Ladungsschwerpunkte nicht erklärt werden; das neuartige Debyeogramm steht mit dieser wahrscheinlich in ursächlichem Zusammenhang. Doch müssen, wie der folgende zweite Teil der vorliegenden Arbeit an einer anderen Verbindungsklasse sehr deutlich machen wird, Dipolmoment und Gittertyp nicht immer auf eine gemeinsame Struktur zurückgeführt werden.

B) Allgemeiner Teil 2

Dipolmessungen an π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen

2.1 Einleitung: Ausgangssituation und Zielsetzung

π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe der Übergangsmetalle wurden im Hinblick auf Gesetzmäßigkeiten in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten schon in mannigfacher Weise untersucht. Im Mittelpunkt aller dieser Bemühungen stand die Frage nach der Molekülstruktur als Funktion des Zentralmetalls.

Schon 1954 folgerten FISCHER und JIRA aus den bis dahin bekannten experimentellen Befunden ein allgemeines Bauprinzip für diese Verbindungsklasse ³⁰⁾ Der "Edelgasregel" zufolge war für Metalle ungerader Ordnungszahl die Existenz einkerniger Verbindungen des Typs $C_5H_5M(CO)_n$, für Metalle gerader Ordnungszahl die Bildung zweikerniger Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$ zu fordern. Wie Tabelle 4 zeigt, hat die Auffindung fast aller dieser Komplexe den Gültigkeitsbereich dieser Vorhersage eindrucksvoll bestätigt.

Gruppe	Übergangsmetall-Reihe		
	(1)	(2)	(3)
V	$C_5H_5V(CO)_4$	$C_5H_5Nb(CO)_4$	$C_5H_5Ta(CO)_4$
VI	$[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$	$[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$	$[C_5H_5W(CO)_3]_2$
VII	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$C_5H_5Tc(CO)_3$	$C_5H_5Re(CO)_3$
VIIIa	$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	$[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$	$[C_5H_5Os(CO)_2]_2$
VIIIb	$C_5H_5Co(CO)_2$	$C_5H_5Rh(CO)_2$	$C_5H_5Ir(CO)_2$
VIIIc	$[C_5H_5Ni(CO)]_2$	?	$[C_5H_5Pt(CO)]_2$

Tabelle 4: Bisher aufgefundene, der Regel von FISCHER und JIRA entsprechende π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe der Übergangsmetalle
Stand: März 1964

Darüber hinaus wurden einige Vertreter anderer Bautypen gefunden, z.B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ ³¹⁾ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ³²⁾.

Dipolmessungen an den in Tabelle 4 aufgezählten Komplexen erschienen uns besonders deshalb reizvoll, weil es durch das fast vollständige System möglich ist, die Einzelresultate im Hinblick auf die Auswirkung des Metalls zu vergleichen. Durch Messungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ hatten HIEBER und WEISS bereits die ersten Schritte in dieser Richtung getan³³⁾. Mangels Vergleichsmaterials gelangten sie jedoch nur für die einkernigen Komplexe zu verallgemeinerungsfähigen Aussagen; das, wie sich zeigen wird, wegen seiner zahlreichen Isomeriemöglichkeiten interessantere Gebiet der zweikernigen Komplexe blieb völlig im Dunkeln, da dem allein untersuchten Ni-Komplex offenbar eine Sonderstellung zukommt.

Dipolmessungen schienen uns auch als besonders geeignet, die auffallenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen röntgenographischer und spektroskopischer Strukturanalysen aufzuklären. Sie ließen eine relativ leicht zu gewinnende Aussage über die Symmetrie der in Lösungen vorliegenden Molekülstrukturen und damit ein zuverlässiges Urteil über die Realität struktureller Unterschiede zum Kristallzustand erwarten.

2.2 Theoretische Grundlagen der Bestimmung von Dipolmomenten

=====

2.21 Die Bestimmungsgleichungen

=====

Alle bisher angegebenen und im folgenden berichteten Dipolmomente von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen wurden über die Bestimmung der elektrischen Polarisierung, gemessen im quasistatischen Bereich bei 2 MHz, konstanter Temperatur und in sehr verdünnten Lösungen gemessen. Den grundlegenden Gleichungen, die auf DEBYE zurückgehen³⁴⁾, sei die Nomenklatur vorangestellt. Es bedeuten:

ϵ	= Dielektrizitätskonstante (DK)
k	= BOLTZMANN - Konstante
M	= Molekulargewicht
μ	= Dipolmoment [D]
n	= Brechungsindex (Index D für Na-D-Linie)
N_L	= LOSCHMIDT'sche Zahl
P^L	= Gesamtpolarisation
P^A	= Atompolarisation
P^E	= Elektronenpolarisation
P^O	= Orientierungspolarisation
P^V	= Verschiebungspolarisation
R	= Allgemeine Gaskonstante
T	= Absolute Temperatur

Die Gesamtpolarisation setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$(1) \quad P = P_O + P_E + P_A$$

Von ihnen sind P_A und P_E , gemeinsam als Verschiebungspolarisation P_V bezeichnet, T-unabhängig. Aus der durch permanente Dipole hervorgerufenen, T-abhängigen Orientierungspolarisation P_O läßt sich nach DEBYE mittels der Gleichung

$$(2) \quad P_O = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3kT}$$

das Dipolmoment errechnen. Doch ist P_O nicht direkt und unabhängig von den beiden anderen Anteilen der Gesamtpolarisation zu bestimmen. Man erhält P_O vielmehr stets als Differenz von Gesamt- und Verschiebungspolarisation, deren Werte man getrennt als "dielektrisches" bzw. "optisches" Glied erhalten kann. Für P gilt nach CLAUSIUS-MOSSOTTI

$$(3) \quad P = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{d}$$

Die Verschiebungspolarisation erhält man nach LORENZ-LORENTZ:

$$(4) \quad P_E = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

Für P_A gibt es hingegen kein unabhängiges Bestimmungsverfahren. Da P_A sich in den meisten Fällen als klein gegenüber P_E erwiesen hat, setzt man näherungsweise

$$(5) \quad P_E \approx P_V \quad \text{und damit} \quad P_O \approx P - P_E$$

und gelangt dadurch mit Hilfe von Gl.(2) zum gesuchten Dipolmoment

$$(6) \quad \mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{kT}{\pi N_L}} \cdot P_0 = 0,22113 \sqrt{P_0} \quad \text{für } T = 25^\circ\text{C}$$

Die Gleichungen (1)-(6) gelten nur für einheitliche Stoffe. Hingegen wendet man für die μ -Bestimmung an den in der Praxis gewöhnlich vorliegenden Lösungen der zu untersuchenden Substanzen Näherungsgleichungen an, die von GUGGENHEIM³⁵⁾ und HEDESTRAND³⁶⁾ angegeben worden sind. Beiden Verfahren liegen lineare Ansätze für die Konzentrationsabhängigkeit von ϵ , n und d zugrunde.

In den vorliegenden Fällen führt die GUGGENHEIM'sche Näherung, die mit der experimentellen Bestimmung von $\Delta\epsilon$ und Δn sowie geringem Rechenaufwand auskommt, zu zuverlässigen Resultaten, da P_0 groß gegenüber P_E ist. Die Bestimmungsgleichung lautet

$$(7) \quad P_0 = \frac{3}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot M_2 (a_\epsilon - a_n)$$

Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, Index 2 auf den gelösten Stoff, Index 12 auf die Lösung von 2 in 1.

$$\begin{aligned} a_\epsilon &= \text{Steigung der Geraden } \epsilon = f(w_2) \\ a_n &= \text{Steigung der Geraden } n_D^2 = f(w_2) \\ w_2 &= \text{Gewichtsbruch } m_2/m_1 + m_2 \end{aligned}$$

2.22 Zum Problem der Atompolarisation

Nach wie vor besteht eine Schwäche des Verfahrens in der Unkenntnis des Beitrags von P_A zur Verschiebungspolarisation. Nur für kleine Moleküle, z.B. HCN, konnte dieser auf verschiedenen Wegen zuverlässig bestimmt werden, wobei er sich als sehr klein (5-15 % von P_E) erwies³⁷⁾. SUGDEN schloß daraus, daß er stets in dieser Größenordnung liegt und empfahl die pauschale Anrechnung von 10 % der P_E ³⁸⁾. Einen methodisch sehr verführerischen Versuch, P_A für Komplexverbindungen abzuschätzen, machten HIEBER und WEISS³³⁾.

Sie schlossen aus der genügend gesicherten trigonal-bipyramidalen Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, daß der gemessene, zu $\mu = 0.63 \text{ D}$ führende Polarisationsbetrag allein der P_A zugeschrieben werden könne. Schien dieses Verfahren hier einige Berechtigung zu haben, so entzog sich seine Extrapolation auf weniger bekannte Strukturen, bei denen pauschal 10-15 % der P_E als P_A angerechnet wurden ³³⁾³⁹⁾, wieder jeder Kontrolle. Vor allem SUTTON et al. zeigten die Unzulässigkeit derartiger Verallgemeinerungen und wiesen darauf hin, daß Verbindungen mit hohen Partialmomenten beträchtliche P_A -Werte haben können. ⁴⁰⁾ LIPPERT und MOLL betonten ganz allgemein, daß zwischen P_E und P_A kein proportionaler Zusammenhang besteht ⁴¹⁾ Nach Ansicht dieser Autoren kompensiert sich jedoch der durch die Vernachlässigung von P_A entstehende Fehler in der Regel dadurch, daß statt des exakterweise in die Rechnung einzusetzenden Wertes n_∞ der zu hohe Wert n_D verwendet wird.

Wir zogen daraus und aus der bisher geübten uneinheitlichen Praxis den Schluß, daß der pauschale Abzug gewisser %-Beträge von P_E die Unkenntnis des wirklichen Wertes von P_A lediglich verschleiert. Daher sahen wir uns veranlaßt, bei unseren Berechnungen P_A bewußt nicht zu berücksichtigen; sollte es gelingen, P_A auf exakter Grundlage zu bestimmen, so sind die Dipolmomente revisionsbedürftig und werden jedenfalls kleiner ausfallen. Die Interpretation der erhaltenen Werte hat augenblicklich mit entsprechendem Vorbehalt zu erfolgen. Relativ am sichersten erscheinen die bei systematischer Variation des Systems wahrnehmbaren Änderungen der Dipolmomente.

2.3 Dipolmomente und Molekülstrukturen einkerniger Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n$ =====

Grundlegende Strukturvorstellungen für einkernige Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe gehen auf FISCHER, HAFNER und JIRA ³⁰⁾⁴²⁾ sowie auf PIPER, COTTON und WILKINSON ⁴³⁾ zurück. Aus magnetischen Messungen und IR-Spektren wurden für die Komplexe mit $n = 2, 3, 4$ folgende Strukturen abgeleitet:



Abb.4 Strukturen einkerniger Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe (schematisch)

Für $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurde der Bautyp $n = 3$ auch durch Röntgenstrukturanalyse ⁴⁴⁾ ermittelt sowie aus dem Mikrowellenspektrum ⁴⁵⁾ erschlossen.

Bereits HIEBER und WEISS hatten an den von ihnen untersuchten einkernigen Komplexen beträchtliche Dipolmomente festgestellt, deren untereinander recht ähnliche Größe von der Anzahl der CO-Gruppen nur zweitrangig abhängt. Das Gesamtmoment resultiert daher vor allem aus dem zu ca. 2.5 D abgeschätzten Ring-Metall - Partialmoment ³³⁾. Unsere in Tab. 5 zusammengefaßten Ergebnisse, denen die bereits bekannten Dipolmomente zum Vergleich beigegeben sind, bestätigen dieses Verhalten.

	V, $n = 4$	VII, $n = 3$	VIIIb, $n = 2$
(1)	$C_5H_5V(CO)_4$ 3.17 ± 0.05 (B) ³³⁾	$C_5H_5Mn(CO)_3$ 3.30 ± 0.05 (B) ³³⁾ 3.2 (B) ₁ 3.1 (H) ₄₇₎ 3.3 (D)	$C_5H_5Co(CO)_2$ 2.87 ± 0.10 (B) ³³⁾
(2)	$C_5H_5Nb(CO)_4$ μ unbekannt	$C_5H_5Tc(CO)_3$ 3.44 ± 0.10 (C)	$C_5H_5Rh(CO)_2$ 2.20 ± 0.07 (C)
(3)	$C_5H_5Ta(CO)_4$ μ unbekannt	$C_5H_5Re(CO)_3$ 3.90 ± 0.05 (C)	$C_5H_5Ir(CO)_2$ 3.45 ± 0.07 (C)

Tabelle 5 Dipolmomente [D] einkerniger Cyclopentadienyl-metall-carbonyle des Typs $C_5H_5M(CO)_n$
 Lösungsmittel: (B) = Benzol, (C) = Cyclohexan
 (D) = Dioxan, (H) = Heptan
 Meßtemperatur: 25°C

Nach Untersuchungen von FICHTEL ist die Molekülachse, die das Ringzentrum über das Metallatom mit dem Carbonylgruppen-Zentrum verbindet, als Vektor anzusehen, dessen positives Ende der Cyclopentadienylring darstellt ³⁹⁾. Der Summenvektor der $M \rightarrow CO$ -Partialmomente addiert sich gleichsinnig zu dem des Ring-Metall-Partialmoments, da die CO-Gruppen für die Übernahme negativer Ladung eine wesentliche Rolle spielen ⁴⁶⁾.

Die vergleichende Betrachtung der Ergebnisse in den vertikalen Spalten von Tabelle 5 läßt folgendes erkennen:

- a) In Gruppe V fehlen die Dipolmomente der erst kürzlich entdeckten Verbindungen $C_5H_5Nb(CO)_4$ und $C_5H_5Ta(CO)_4$ ^{47a)47b)}. Es ist zu erwarten, daß sie in der Reihenfolge $V < Nb < Ta$ zunehmen.
- b) In Gruppe VII steigt μ erwartungsgemäß in der Reihenfolge $Mn < Tc < Re$ entsprechend der Zunahme der Metallradien an. Dieselbe Tendenz zeigt sich bei den Dipolmomenten von p-Xylol-metall-tricarbonyl - Komplexen ($M = Cr, Mo, W$) ⁴⁸⁾ und bei zahlreichen einkernigen $C_5H_5M(CO)R$ - Komplexen ($M = Cr, Mo, W$; $R = H, CH_3, C_2H_5$) ³⁹⁾.
- c) In Gruppe VIIIb fällt das niedrige Dipolmoment der Rh-Verbindung auf, das die normale Reihenfolge $Co < Rh < Ir$, die in anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komplexe klar zum Ausdruck kommt, unterbricht. Einen möglichen Hinweis zu seiner Erklärung bietet die Tatsache, dass $C_5H_5Rh(CO)_2$ auch in seiner Tendenz zur Dimerisierung alleinsteht ³¹⁾, und das Dimere ein sehr ähnliches Dipolmoment besitzt.

Aus den horizontalen Spalten von Tab.5 läßt sich, abgesehen von der fragwürdigen Sonderstellung des Rh-Komplexes, das relativ wenig zum Gesamtmoment beitragende Partialmoment der $M \rightarrow CO$ - Bindungen ablesen. - Die Solvensabhängigkeit der Dipolmomente ist, wie die Werte für $C_5H_5Mn(CO)_3$ zeigen, für die gebräuchlichen Lösungsmittel sehr gering.

2.4 Dipolmomente und Molekülstrukturen zweikerniger Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$

Bis-cyclopentadienyl-metall-carbonyl - Komplexe werden, wie eingangs erwähnt wurde, von Metallen mit gerader Ordnungszahl gebildet. Gemeinsamkeiten ihrer Struktur sind die jeweils einem Metall-Atom zugehörigen, symmetrisierten, π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe sowie eine aus dem stets beobachteten Diamagnetismus zu folgernde Metall-Metall-Bindung. Hingegen nehmen die CO-Gruppen in ihnen teils terminale, teils brückenbildende Positionen ein. Dies hat zur Folge, daß die beiden Molekülhälften in verschiedener Weise miteinander verbunden sein können: durch Metall-Metall-Bindung mit oder ohne zusätzliche CO-Verbrückung.

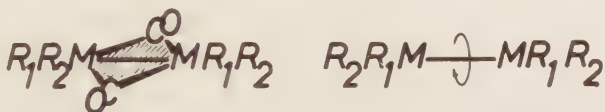


Abb.5 Strukturen CO-verbrückter und unverbrückter Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$; $R_1 = C_5H_5$, $R_2 = (CO)_n$ (terminal)

Wie man erkennt, können sich die Liganden R_1, R_2 in Bezug auf die Bindungsebene CO-M-CO bzw. -achse M-M in sterisch verschiedener Weise anordnen. Im ersteren Fall sind cis-trans-Isomere, im letzteren unterschiedliche Konformationen zu erwarten.

2.41 Die Meßresultate und das Problem ihrer Korrelation mit Ergebnissen röntgenographischer und spektroskopischer Untersuchungen

Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben, daß der Molybdänkomplex in der anti-periplanaren Konformation, der Eisenkomplex in der trans-Struktur vorliegt ⁴⁹⁾⁵⁰⁾. Da sich in beiden

Molekülstrukturen alle Partialmomente kompensieren, sollten beide Komplexe das resultierende Dipolmoment $\mu = 0$ besitzen.



Abb.6 Röntgenographisch bestimmte Molekülstrukturen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ⁴⁹⁾ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ⁵⁰⁾ (schematisch)

Die von uns durchgeführten Dipolmessungen ergaben jedoch in allen Fällen beträchtliche Momente, wie Tab.6 zeigt. Der Vollständigkeit halber sind die von anderer Seite gefundenen Werte für den Fe- und Ni-Komplex mit aufgenommen.

	VI, n = 3	VIIIa, n = 2	VIIIc, n = 1
(1)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ 2.56 ± 0.05 (B)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 3.08 ± 0.06 (B) 3.10 ± 0.10 (B) ⁵²⁾ 2.37 ± 0.05 (C)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ 0.00 ± 0.38 (B) ⁵¹⁾
(2)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ 1.80 ± 0.15 (B)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ 2.75 ± 0.12 (B)	
(3)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ 1.80 ± 0.05 (B)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ 2.58 ± 0.11 (B)	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{CO})]_2$ 2.60 ± 0.20 (C)

Tab.6 Dipolmomente [D] zweikerniger Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n]_2$
Lösungsmittel: (B) = Benzol, (C) = Cyclohexan
Meßtemperatur: 25°C

Aus diesen Resultaten ergibt sich zwingend, daß in Lösungen andere Molekülstrukturen auftreten als unter der Wirkung von Gitterkräften im Kristall, in dem die energieärmeren trans- bzw. anti-Strukturen schon aus Packungsgründen als die wahrscheinlicheren gelten müssen. COTTON, STAMMREICH und WILKINSON kamen zu ähnlichen Befunden, als sie die in festem Zustand und in Lösung aufgenommenen IR- bzw. RAMAN-Spektren von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ verglichen ⁵³⁾. Erstere ließen sich mit der Annahme zentrosymmetrischer Moleküle zufriedenstellend deuten, die Lösungs-Spektren schienen damit unvereinbar.

Im einzelnen ergibt sich aus Tabelle 6 weiterhin:

- a) Die Dipolmomente zweikerniger Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe sind stets kleiner als die derjenigen einkernigen Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n]$, mit denen sie nach ihrer Stellung im System (Tab.4) am ehesten vergleichbar erscheinen.
- b) Im Gegensatz zum Verhalten der an einkernigen Komplexen gemessenen Werte (Tab.5, S.42) verringern sich die Dipolmomente der einzelnen Gruppen in Richtung (1) $\rightarrow$ (3) (Gruppe VIIIC ausgenommen).
- c) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ nimmt mit $\mu = 0$ eine Sonderstellung ein.

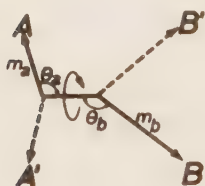
Um ein zutreffendes Bild der tatsächlich in Lösungen vorliegenden Molekülstrukturen zu erhalten, müssen diese Aussagen mit folgenden Resultaten spektroskopischer Untersuchungen korreliert werden:

- d) Außer in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ ³²⁾ sind in allen zweikernigen Komplexen terminale CO-Gruppen nachweisbar.
- e) CO-Brücken treten lediglich in den zweikernigen Komplexen von Fe, Ru ⁵⁴⁾ und Ni auf. Ihre Bildungstendenz verstärkt sich demnach in den Richtungen (3) $\rightarrow$ (1) bzw. VI $\rightarrow$ VIIIC des in Tab.6 dargestellten Systems, im Ni-Komplex erreicht ihre Festigkeit offenbar ein Maximum. Von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ gibt es möglicherweise ein Isomeres ohne CO-Brücken ⁵⁵⁾.

f) In umgekehrter Reihenfolge, also (1)→(3) und VIIc→VI, übernimmt die Metall-Metall-Bindung in wachsendem Maße die Verknüpfung der beiden Molekülhälften.

2.42 Dipolmoment und intramolekulare Rotation

Moleküle des in Abb.7 skizzierten Bautyps A-M-M-B mit polaren, durch die Partialmomente m_a und m_b ausgedrückten Bindungen A—M und B—M können, wenn es die sterischen Verhältnisse gestatten, durch intramolekulare Rotation dieser Momente um die M-M-Einfachbindung alle denkbaren Konformationen zwischen 0° und 360° mit gleicher Wahrscheinlichkeit durchlaufen ⁵⁶⁾.



- Abb.7

Vektorielle Darstellung eines Moleküls mit zwei frei rotierenden Partialmomenten (allgemeinster Fall).

Das aus freier Rotation der Partialmomente resultierende, vom Dipolmeter mit der angewandten Meßfrequenz 2 MHz allein meßbare, die Momente aller Konformationen enthaltende Gesamtmoment errechnet sich für den allgemeinsten Fall ($\theta_a \neq \theta_b \neq 90^\circ$) zu

$$(8) \quad \mu = (m_a^2 + m_b^2 - 2 m_a m_b \cos \theta_a \cos \theta_b)^{1/2}$$

woraus für den speziellen, hier interessierenden Fall mit $\theta = \theta_a = \theta_b$, $m = m_a = m_b$ folgt

$$(9) \quad \mu = m(2 - 2 \cos^2 \theta)^{1/2}$$

Für die experimentelle Prüfung von Gl.(9) boten sich Verbin-

dungen des Typs $X-CH_2-CH_2-X$ als Modellfälle an. Wie sich zeigte, werden die theoretischen μ -Werte nie erreicht; die gefundenen Dipolmomente unterschreiten sogar die aus Messungen an den entsprechenden Methylderivaten CH_3X bekannten Partialmomente m ⁵⁷⁾:

"Radikal"	·Cl	·Br	·J	·OH
$CH_3\cdot$	2.00	1.86	1.6	1.64
$\cdot CH_2-CH_2\cdot$	1.75	1.40	1.3	1.50

Tab.7 Dipolmomente [D] von Verbindungen der Typen CH_3X und $X-CH_2-CH_2-X$

Ursache dieser Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist die Tatsache, daß in Wirklichkeit keine freie, sondern eine g e h e m m t e Rotation um die C-C-Achse stattfindet. Dies hat zur Folge, daß zwar alle Konformationen möglich, jedoch nicht mehr gleich wahrscheinlich sind, da aus sterischen Gründen Potentialschwellen auftreten, die zur relativen "Anreicherung" der anti-Konformationen und damit zum Absinken des meßbaren Gesamt-Dipolmoments μ führen. Wie gezeigt werden konnte, ist μ infolge der durch Energiezufuhr möglichen Verschiebung des syn-anti-Konformationsgleichgewichts temperaturabhängig ⁵⁶⁾. Die Gleichgewichtskonstante konnte ebenso wie die Potentialschwellenhöhe berechnet werden.

Bemerkenswert ist die gefundene starke Solvensabhängigkeit von μ : Benzol und Toluol begünstigen auffallend die Einstellung von syn-Konformationen und damit höhere Dipolmomente ⁵⁸⁾. Im Kristallgitter liegt dagegen ausschließlich die anti-Konformation vor ⁵⁹⁾.

Im folgenden wird untersucht werden, wie weit sich das Verhalten von unverbrückten und verbrückten zweikernigen Cyclopentadienyl-metall-carbonyl - Komplexen zu diesen Befunden in Parallele setzen läßt.

2.43 Intramolekulare Rotation um Metall-Metall-Bindungen und ihre Auswirkung auf die Dipolmomente unverbrückter Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$

In unverbrückten zweikernigen Komplexen, die eine "reine" Metall-Metall-Bindung aufweisen, darf man freie Drehbarkeit der einkernigen Molekülhälften gegeneinander erwarten. Analog zum Verhalten des 1,2-di-substituierten Äthans muß man eine *g e h e m m t e* Rotation annehmen, da mehrfach Potentialschwellen (verschiedener Größe) zu überwinden sind:

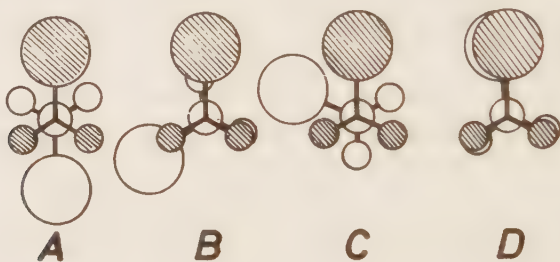


Abb.8 Schematische Darstellung möglicher Konformationen des unverbrückten Komplextyps $[C_5H_5M(CO)_2]_2$ in NEWMAN-Projektion (60)

Große Kreise = $C_5H_5^-$, kleine Kreise = CO-Gruppen

A, B = anti-Konformationen (anti-periplanar, anti-clinal)
C, D = syn-Konformationen (syn-periplanar, syn-clinal)

Wird das Komplexmolekül der Wirkung von Gitterkräften, die es in der energieärmsten Konformation A (vgl. Abb.6) fixieren, durch Lösen (oder Verdampfen) entzogen, so müßte sich auch hier ein thermisches Gleichgewicht zwischen allen Konformationen, für die A-D nur charakteristische Beispiele darstellen, einstellen. Die Auswirkung der Potentialschwellen kann durch die Vorstellung anschaulich gemacht werden, daß das Einzelmolekül bei seiner intramolekularen Rotation länger in den sterisch günstigeren anti-Konformationen als in den ungünstigeren syn-Konformationen verharret. Aus der Existenz der von WEISS et al. ⁵²⁾ dargestellten Verbindung $[C_6H_6Fe(CO)_2]_2$, in der die beiden Ring-Liganden durch zwei

Methylen-Brücken verknüpft und damit cis-fixiert sind, kann man schließen, daß grundsätzlich auch die sterisch ungünstigste, syn-periplanare Konformation D für das Molekül erreichbar sein muß.

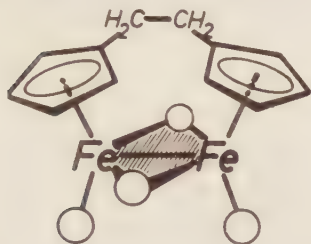


Abb.9

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ nach WEISS, HÜBEL, und MERENYI (schematisch) ⁵²⁾

Um zu beweisen, daß die Annahme einer gehemmten intramolekularen Rotation für zweikernige, unverbrückte Komplexe zutrifft, sollen wie in 2.42 die gemessenen den für freie Rotation berechneten Dipolmomenten gegenübergestellt werden. Die Berechnung von μ setzt gemäß Gl.(9) die Kenntnis der rotierenden Partialmomente m voraus. Man kann nun wohl mit hoher Gewißheit annehmen, daß die in den zweikernigen Verbindungen als Partialmomente fungierenden Dipolmomente der $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n$ -Molekülhälften denjenigen der einkernigen Komplexe entsprechen, denen sie nach ihrer Stellung im System (Tab.4) am ehesten vergleichbar erscheinen. Als naheliegendes Maß derartiger Vergleichbarkeit kann z.B. die CO-Gruppen-Zahl n angesehen werden. Dies scheint berechtigt, da sich das Partialmoment der Ring-Metall-Bindung stets als in erster Näherung unabhängig von der Variation des Metalls erwiesen hat. Auch systematische Untersuchungen der $\text{M}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Valenzschwingung stützen diese Feststellung ⁶¹⁾.

Läge freie Rotation vor, so erhielte man mit Gl. (9) für verschiedene Winkel θ (vgl. Abb.6, S.45) im Bereich der aus Tab.5 (S.42) entnommenen Momente m für zweikernige Komplexe theoretisch folgende Gesamtmomente μ :

m [D]	90-95°	109,5°	117,6°
2.5	3.5	3.3	3.1
3.0	4.2	4.0	3.8
3.5	4.9	4.7	4.4
4.0	5.7	5.3	5.0

Tab. 8

Aus freier intramolekularer Rotation zweier Partialmomente m gemäß Gl. (9) resultierendes Gesamtmoment μ [D]

Wie die Resultate der Messungen (Tab.6, S.45) zeigen, werden diese Werte (nach dem Gesagten erwartungsgemäß!) nie erreicht. Wie bei den Äthanderivaten (Tab.7, S.48) liegen die Dipolmomente der Typen A-M-M-A sogar unter denen der Typen A-M (vgl. 2.41 a), S.46). In Fortsetzung der Analogie ist daraus zu folgern, daß die zweikernigen Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe einer stark gehemmten intramolekularen Rotation unterliegen. Das meßbare Gesamt-Dipolmoment, in das alle durch sie hervorgebrachten Konformationen eingehen, sollte sich als temperaturabhängig erweisen.

2.44 Das Dipolmoment und seine Aussagen über Konformationen und Strukturisomerie verbrückter zweikerniger Komplexe

Die Formulierung CO-verbrückter Bis-cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexe bei Fe, Ru und Ni induziert die Vorstellung, daß die beiden Molekülhälften in solchen Strukturen starr miteinander verbunden sind. Dies sollte wie bei 1,2-disubstituierten Äthylenen zum Auftreten von cis-trans-Isomeren führen, die sich u.a. durch ihr Dipolmoment deutlich unterscheiden müßten.

Geht man von der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ aus (Abb.6, S.45), so käme dieser trans-Struktur das Moment $\mu = 0$, dem denkbaren cis-Isomeren dagegen gemäß

$$(10) \quad \mu = (2m^2 + 2m^2 \cos \alpha)^{1/2}$$

mit α = Winkel zwischen beiden m

ein Dipolmoment von mindestens 5 D zu, wenn man die Partialmomente der anteiligen Bindungen mit $m_{CO} = 0.5$ D und $m_{C_5H_5} = 2,5$ D ansetzt. Wie die Vektordiagramme zeigen, wird m'_{CO} in beiden Isomeren ebenso wie das Bindungsmoment der Fe-Fe-Bindung intramolekular kompensiert:

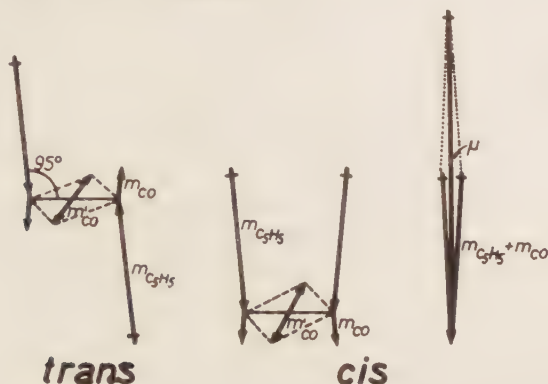


Abb.9 Vektordiagramme der trans- und cis-Struktur von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$

Der von uns experimentell gefundene Wert $\mu_{250} = 3.08 \pm 0.06$ D wurde unabhängig auch von WEISS et al. erhalten ⁵²⁾. Zu seiner Erklärung schlugen die Autoren eine weitere, der trans-Form verwandte Molekülstruktur vor, die auch von NOACK ⁶²⁾ befürwortet wurde:

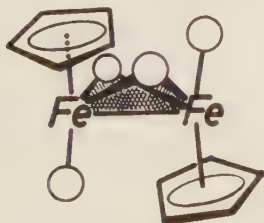


Abb.10

Molekülstruktur von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ nach WEISS et al. ⁵²⁾ und NOACK (62) (schematisch)

Diese Struktur kann jedoch u.E. das große Dipolmoment nicht erklären, da sich lediglich die beiden m'_{CO} - Partialmomente nicht intramolekular kompensieren; das aus ihrer Addition resultierende Moment ist klein, da sich, wie der Vergleich der Dipolmomente von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und $[C_5H_5Os(CO)_2]_2$ lehrt,

die Partialmomente von terminalen und Brücken-CO-Gruppen nicht wesentlich unterscheiden; beide sind klein gegenüber $m_{C_5H_5}$.

Um das Dipolmoment des Fe- (und Ru-) Komplexes zu erklären, scheint daher der Schluß erforderlich, daß den CO-Brücken nur geringe Stabilität zukommt. Wie bei den unverbrückten zweikernigen Komplexen, von deren Dipolmomenten sich diejenigen verbrückter kaum unterscheiden (vgl. Tab.6; Ni ausgenommen), muß man wohl annehmen, daß in Lösung intramolekulare, gehemmte Rotation der anteiligen Partialmomente und damit die Einstellung T-abhängiger Konformationsgleichgewichte möglich ist. In das Meßergebnis gehen die Dipolmomente aller während der Meßzeit existierenden Konformationen bzw. Isomeren ein.

Die Tatsache, daß von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ bisher keine cis-trans-Isomeren isoliert werden konnten, weist auf relativ leicht zu überwindende Potentialschwellen hin. Wie HAYTER gezeigt hat, werden cis-trans-Isomere erst faßbar, wenn stabile Brücken gebildet werden ⁶³⁾:

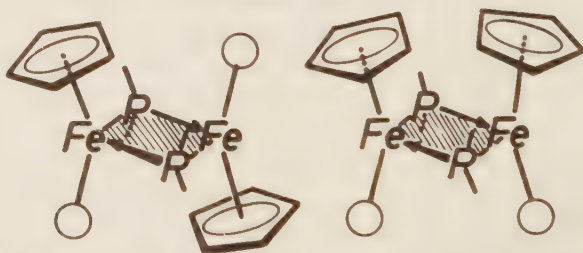


Abb.11: Molekülstrukturen von trans- und cis-Di- μ -dimethylphosphido-bis- π -cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl (CH_3 -Gruppen durch P-Valenzen, CO-Gruppen durch Kreise wiedergegeben)

Wird in CO-verbrückten Strukturen, z.B. beim Lösen von kristallinem trans- $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ die intramolekulare Rotation "freigegeben", so müssen sich dabei Brücken-CO-Gruppen in terminale umwandeln. Die stetige Neueinstellung des Konformations- bzw. Isomerengleichgewichts erfordert andererseits den

dauernden umgekehrten Übergang. Im ganzen gesehen erscheint es daher nicht ausgeschlossen, daß unter "intramolekularer schneller und reversibler Valenzisomerisierung" ⁶⁴⁾ ein ständiger Funktionswechsel der CO-Gruppen erfolgt, dessen T-abhängiges Ausmaß vermutlich durch ¹³C-NMR-Messungen mit ¹³CO-markiertem $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ nachgewiesen werden könnte.

Der Gedanke an eine ähnliche, rasche Strukturisomerisierung klingt auch bei KING und BISNETTE an, denen es nicht gelang, dem Komplex $[C_5H_5MnCONO]_2$ eine definierte Struktur mit CO- oder NO-Brücken zuzuordnen. ⁶⁵⁾ COTTON et al. haben die Möglichkeit, daß in Lösung verschiedene Strukturisomere von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ vorliegen, bei der von ihnen versuchten Deutung der IR- und RAMAN-Spektren erwähnt ⁵³⁾; NOACK konnte jedoch in neueren Untersuchungen zwischen -110° und +30°C keine T-Abhängigkeit an diesen feststellen und führte den offensichtlichen Verlust der Zentrosymmetrie deshalb auf die in Abb.10 dargestellte, spektroskopisch jedoch nicht schlüssig zu beweisende Struktur zurück, die wir aus den bereits genannten Gründen für unwahrscheinlich erachten.

Grundsätzlich wird die leichte Umwandelbarkeit der CO-Position auch durch die z.B. mit Halogenen leicht erfolgende Spaltung der zweikernigen Komplexe erwiesen, bei der Brücken-CO- in terminale CO-Gruppen übergehen. Die Tatsache, daß von $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ neben der verbrückten anscheinend eine zweite, unverbrückte Struktur existiert ⁵⁵⁾, darf als weiterer Hinweis darauf gelten. Allgemein wird die Umwandlung offenbar durch Vergrößerung des Metall-Radius' erzwungen (vgl. 2.41, d-f, S.46)

Lediglich im Fall des Bis-cyclopentadienyl-nickel-carbonyls scheinen brückenbildende CO-Gruppen eine zentrosymmetrische Struktur dauerhaft zu versteifen, da in Lösung kein Dipolmoment gefunden wurde. ⁵¹⁾ Dies legte zunächst die in Abb. 12a skizzierte Molekülstruktur nahe ³²⁾. Gestützt auf die Tatsache, daß es gelang, die beiden Brückenpositionen durch Acetylene zu verbinden, machte TILNEY-BASSET jedoch Struktur 12b

wahrscheinlicher. In Analogie zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{-2}$ nimmt er an, daß die CO-Brücken nicht koplanar mit den Ni-Atomen sind, sondern zwei Ecken eines zwei gedachten Koordinationsoktaedern gemeinsamen Dreiecks einnehmen.⁶⁶⁾⁶⁷⁾



Abb. 12a



Abb. 12b

Mögliche Strukturen für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

Die Metall-Metall-Bindung nimmt infolge der beiden trigonal-antiprismatisch gerichteten d^2sp^3 -Hybridorbitale eine "gebo-gene" Form an. Ihr Überlappungszentrum besetzt formal in bei-den Ni-Koordinationsoktaedern die dritte Ecke des gemeinsamen Dreiecks. Dieses erhält, blickt man in Richtung der D_{5d} -Ach-sen (NEWMAN-Projektion der Ni-Atome), folgendes Aussehen:

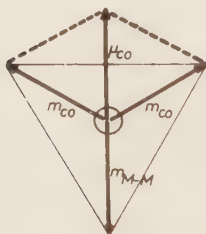


Abb. 13

Vektordiagramm der senkrecht zu den D_{5d} -Achsen in der Ebene des "gemein-samen Dreiecks" liegenden Partial-momente von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$

Man erkennt, daß der Summenvektor μ_{CO} das in dieser Struktur erstmalig zur Auswirkung kommende Partialmoment der M-M-Bin-dung gerade kompensieren muß, um das gemessene Dipolmoment $\mu = 0$ zu erreichen. m_{MM} kann daher effektiv nicht größer sein als 0.5 D. Die Sonderstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})]_2$ beruht auf der aus beiden Formulierungen 12a, 12b ersichtlichen intra-molekularen Kompensation der Ring-Metall-Partialmomente.

Geht man von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$ über, so tritt gemäß der Entstehung eines erheblichen Dipolmoments (Tab.6, S.45) und der Änderung der CO-Frequenzen ⁶⁸⁾ offenbar eine tiefgreifende Umstrukturierung des Molekülbaus ein, deren Ursache wohl in der starken Zunahme des Metall-Radius' und der damit verbundenen Aufweitung des M-CO-M - Valenzwinkels zu suchen ist. Dadurch dürfte der "normale", unverbrückte Strukturtyp entstehen, dessen sicher wieder lineare M-M-Bindung die intramolekulare Rotation mit allen ihren unter 2.43 beschriebenen Konsequenzen für das Dipolmoment zuläßt. Seiner Größe zufolge muß man annehmen, daß die Partialmomente die übliche Abwinkelung von der M-M-Bindung aufweisen; anschaulich ist dies aus Abb. 12a leicht abzuleiten, wenn man nach der Umwandlung der Brücken-CO- in terminale CO-Gruppen die Ni-Ni-Bindung unter Beibehaltung der sonstigen Geometrie des Moleküls linearisiert.

Dem bisher vergeblich gesuchten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PdCO}]_2$ sollte auch im Hinblick auf diesen Molekülbau eine besonders interessante Mittelstellung zukommen.

2.45 Gruppenvariation und Solvens-Abhängigkeit der Dipolmomente zweikerniger Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n]_2$

Die Theorie der gehemmten Rotation verlangt, daß die sterische Hinderung der rotierenden Gruppen bei sich vergrößerndem Abstand der Metall-Atome kleiner wird. Damit sollte sich das meßbare Dipolmoment dem nach Gl.(9) zu erwartenden Wert für freie Rotation annähern, also vergrößern, da mehr syn-Konformationen auftreten.

Vergleicht man die in den einzelnen Gruppen von Tab.6 erhaltenen Werte, so sieht man jedoch, daß diese in Richtung auf größere Metallradien abfallen. Dies kann nach allem z.Zt. nur darauf zurückgeführt werden, daß die anteiligen Partialmomente durch höhere Bindungsfestigkeit der Ring-Metall-Bindung oder durch Verkleinerung des Winkels θ (vgl. 2.42) geringer werden.

Messungen an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erwiesen im Gegensatz zum Verhalten einkerniger Komplexe eine s t a r k e Solvensabhängigkeit von μ (vgl. Tab.6, S.45). Diese Tatsache wurde, wie schon erwähnt (S.48), auch bei den 1,2-Di-halogenoäthanen gefunden ⁵⁸⁾. In Analogie zur dort gegebenen Erklärung ist auch bei zweikernigen Komplexen die Bildung von cis- bzw. syn-strukturierten Donator-Akzeptor-Komplexen mit dem Lösungsmittel als Ursache anzusehen. Wie die entsprechende Verschiebung des Konformations- bzw. Isomeren-Gleichgewichts erwarten läßt, werden in Benzol erheblich größere Dipolmomente gemessen als in Cyclohexan.

C) Experimenteller Teil 1

Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums

Vorbemerkung:

Sämtliche Arbeiten müssen, falls diese Regel nicht ausdrücklich aufgehoben wird, unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

1.210 $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

650 mg (5 mmol) wasserfreies CoCl_2 , 2,43 g (15 mmol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$, 4,66 g (35 mmol) AlCl_3 und 225 mg (8,33 mgA = 25 Reduktionsäquivalente) Al-Staub werden in einem "Schmelzkolben" (50-100 ml fassender, mit Einleitungshahn versehener Kolben in Form einer kurzen Kühlfalle) mit einem KPG-Rührer durchgemischt und im Ölbad auf 120°C erwärmt. Nach dem Zusammenschmelzen wird die Reaktionsmischung ca. 4 Std. bei 90°C gerührt. - Die entstandene zähe, olivfarbene Schmelze wird vor dem Erstarren über die Wandung des Kolbens verteilt, zweckmäßig mit flüssiger Luft eingefroren, im Kolben durch Zerstoßen pulverisiert und unter Rühren bei ca. -50° in einen 60 ml Methanol enthaltenden 250ml-Kolben eingetragen. Man rührt so lange, bis sich eine gleichmäßige gelbgrüne Suspension gebildet hat (ca. 2 Std.) und tropft dann ziemlich rasch 90 ml H_2O zu, wobei viel $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ausfällt. Nach kurzem Durchrühren wird die entstandene gelbe Lösung rasch über eine mit Glaswolle bedeckte G3-Frittenplatte in einen 250ml-Kolben abgesaugt, worin man die wässrige Lösung des Fällungsanions vorgelegt hat oder sie rasch danach unter Rühren zutropft.

1.211 $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$

Legt man eine wässrige Lösung von 1,63 g (10 mmol) NH_4PF_6 vor, so entsteht beim Zutropfen der nach 1.210 entstandenen Lösung des Komplexkations sofort ein intensiv gelber, schwerlöslicher Niederschlag, der bis zum Zusammenballen gerührt und

dann über eine G3-Fritte abgesaugt wird. Das Filtrat zeigt keine Komplexfarbe mehr. Die Substanz wird auf der Fritte mehrmals mit H_2O gewaschen, mit P_2O_5 im Vakuum getrocknet, mit Äther mehrmals digeriert, erneut abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

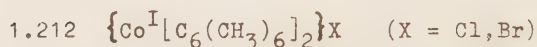
Luftstabiles, intensiv gelbes Pulver, Zers.Punkt ca. $170^{\circ}C$, Ausbeute 2,3 g (87 % d.Th., bez. auf $CoCl_2$).



Ber.: C 54.55 H 6.87 P 5.86 F 21.57 Co 11.15

Gef.: C 54.80 H 6.80 P 5.78 F 21.27 Co 10.88

IR-Spektrum: siehe Anhang



Der gemäß 1.210 erhaltene, pulverisierte Schmelzkuchen wird bei 0° mit ca. 70 ml H_2O ohne Luftausschluß ca. 10 Min. hydrolysiert. Anschließend saugt man das gelbe Hydrolysat über eine Nutsche auf 30g NaCl bzw. 60 g NaBr ab, das man in fester Form vorgelegt hat. Unter Rühren (mittels Magnetrührer) fallen jeweils intensiv gelbe, leicht wasserlösliche Konzentrationsniederschläge aus, die dann abgesaugt und über P_2O_5 im Exsikkator auf dem Filter getrocknet werden. Sie verfärben sich dabei nach grün und müssen bei möglichst tiefer Temperatur aufbewahrt werden.

Zur Darstellung von $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}J$ wird das wie oben erhaltene Hydrolysat mit ca. 60 g KJ versetzt. Man rührt den tiefgelben Konzentrationsniederschlag aus, filtriert ihn unter N_2 und möglichstem Lichtausschluß über eine G4-Fritte ab, wäscht einmal mit wenig Wasser nach und trocknet ihn anschließend mit P_2O_5 im Vakuum. Das auf diese Weise erhaltene intensiv gelbe Pulver verfärbt sich beim Stehen an Luft und Licht nach orangebraun. Beim Glühen entsteht kein J_2 . Die Analyse ergab zu niedrige C- und H-Werte, da die begleitenden anorganischen Salze offensichtlich nur ungenügend ausgewaschen werden konnten.



Ber.: C 56.48 H 7.11

Gef.: C 53.08 H 6.53

1.220 $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$

Der unter 1.211 beschriebene Ansatz wird ohne Zusatz des Al-Staubs durchgeführt und aufgearbeitet. Man erhält eine homogene, dunkelbraune Schmelze, deren Methanolyse eine gelbbraune Suspension ergibt. Wasserzusatz und anschließendes Absaugen führt zu einer orangebraunen Lösung, die sich bald unter Trübung zu zersetzen beginnt.

1.221 $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$

Der nach 1.220 hergestellten Lösung des freien Komplexkations wird rasch eine wäßrige Lösung von 3 g (6 mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugetropft. Die entstehende gelbbraune, schnell absitzende Fällung wird nach ca. 15 Min. über eine G4-Fritte abfiltriert, auf der Frittenplatte mehrmals mit H_2O , dann mehrmals mit Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

Feinkrist., gelbbraun-olives Pulver, Zers. ab 140°C , Ausbeute 3.44 g (86,9 % d.Th., bez. auf CoCl_2)

$[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PtCl}_6$ (791.46)

Ber.: C 36.42 H 4.58 Cl 26.88 Co 7.45 Pt 24.66

Gef.: C 36.47 H 4.58 Cl 26.70 Co 7.20 Pt 23.90

IR-Spektrum : siehe Anhang

1.222 $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$

Man läßt die nach 1.220 hergestellte, das freie Komplexkation enthaltende Lösung in eine vorgelegte wäßrige Lösung von 5g (30 mmol) NH_4PF_6 einlaufen, rührt wenige Minuten bis zur Zusammenballung des entstandenen gelbbraunen Niederschlags und saugt diesen anschließend so rasch wie möglich über eine G3-Frittenplatte ab. Er wird auf ihr mit sehr wenig Wasser nachgewaschen und unmittelbar folgend mit P_2O_5 im Vakuum, zuletzt im Hochvak., getrocknet.

Gelbbraunes Pulver, Zers. ab ca. 140°C , Ausbeute 2.51 g (72,5 % d.Th., bez. auf CoCl_2 .)

$[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}](\text{PF}_6)_2$ (673.44) Ber.: C 42.80 H 5.39
Gef.: C 42.77 H 5.67

1.23 Disproportionierung von $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$

Abgewogene Mengen (0.5-1.0 g) der nach 1.222 erhaltenen Substanz werden in 250ml-Erlenmeyerkolben mit je 100 ml H_2O versetzt und ohne Luftausschluß bis zur Entfärbung der entstandenen Lösung gerührt (3-8 Std.). Das gebildete schwerlösliche $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ wird über G4-Glasfrittentiegel abgesaugt, mit H_2O gründlich nachgewaschen, mit P_2O_5 im Vakuum getrocknet, durch anschließendes mehrfaches Digerieren mit Äther von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ befreit, nochmals im Vakuum getrocknet und schließlich ausgewogen. Im Filtrat der Fällung bestimmt man Co^{++} -aqu nach Einstellung von pH 6 mit Titriplex/Murexid ⁶⁹⁾. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: $[\text{Ar} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_6]$

$[\text{CoAr}_2](\text{PF}_6)_2$ Einwaage mg mMol		$[\text{CoAr}_2]\text{PF}_6$ gravimetrisch mg mMol Mol%			Co^{++} -aqu titrimetrisch mg mMol Mol%			Co-Bilanz zus. gefunden mMol Mol%	
539	0.800	292	0.553	69.0	2.53	0.253	31.6	0.806	100.6
886	1.316	489	0.925	70.3	4.13	0.413	31.4	1.338	101.7
469	0.696	236	0.447	64.1	2.24	0.224	32.6	0.671	96.7
471	0.698	247	0.467	66.8					

1.241 Umsetzung von Mesitylen/ $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3$ bei 160°C

3 g (23 mMol) wasserfreies CoCl_2 , 21.6 g (165 mMol) AlCl_3 und 50 ml Mesitylen wurden bei 160°C 6 Std. gerührt. Im Laufe der Reaktion entstanden ca. 400 ml Gas, das nach Passieren eines CaCl_2 -Rohrs in einer Bürette aufgefangen und gaschromatographisch untersucht wurde (s.u.). Der Inhalt des Reaktionskolbens wurde bei -5° unter lebhaftem Rühren zu einer Mischung von 150 ml N_2 -ges. H_2O und 150 ml Äther zugetropft. Die resultierende, dunkelbraun-rote wäßrige Phase wurde nach der Abtrennung im Scheidetrichter mit Äther dreimal ausgeschüttelt, über eine G4-Fritte abgezogen und mit einer wäßrigen Lösung von

7.5 g (45 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Der ausfallende braune Niederschlag gab nach dem Absaugen, gründlichem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit P_2O_5 im Hochvak. folgende Analysenwerte:

Gef.: C 50.20 H 5.05 F 26.98 P 7.40 Co 8.50

Daraus folgt: C/H = 0.83 (Mesitylen 0.75)

F/P = 5.95 (ber.: 6.0)

P/Co = 1.65 (ber. für Co^{II} : 2.00)

Chromatographische Reinigung: Die Substanz löste sich zum größeren Teil leicht in Aceton zu einer dunkelroten Lösung, die über eine 75 cm lange, mit Al_2O_3 (WOELM, neutral, Akt.I) beschickte Säule ohne Luftausschluß chromatographiert wurde. Beim Eluieren mit Aceton (p.A.MERCK) wanderte die rotbraune Hauptzone ohne Zersetzung. Nach Einengen des Eluats ließ sich durch Eintropfen in Äther unter Rühren eine ziegelrote, luftstabile Substanz ausfällen, die nach Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvakuum nunmehr folgende Analysenwerte gab:

Gef.: C 64.98 H 6.42 F 15.10 P 4.25 Co 8.20

Daraus folgt: C/H = 0.85

F/P = 5.80

P/Co = 1.01 (ber. für Co^{I} : 1.00)

Dieses offenbar reine $\text{Co}(\text{I})$ -Komplexsalz ist paramagnetisch und zersetzt sich bei ca. 125° . Nach den Resultaten der Vollanalyse sollte ihm etwa die Formel $\text{CoC}_{40}\text{H}_{48}\text{PF}_6$ zukommen.

Gaschromatographische Analyse des Reaktionsgases:

Das bei Reaktion 1.241 entstandene Gas wurde im PERKIN-ELMER-Fraktometer an einer J_0 -Säule (speziell für niedere Kohlenwasserstoffe bis C_4 geeignet) bei $T = 106^\circ\text{C}$, $p = 2.08$ at He, Strömungsanzeige 5.1 chromatographiert. Die neben N_2 auftretenden beiden größeren peaks wurden durch Zumischen authentischer Gase als n-Propan ($t = 1.58$ Min.) und Cyclopropan ($t = 2.44$ Min.) identifiziert; eine schwache Schulter bei 2.80 Min. stammt sehr wahrscheinlich von Propylen, ein weiterer kleiner peak bei $t = 4.92$ Min. konnte nicht identifiziert werden. CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 treten nicht auf.

1.242 und 1.243 $\{\text{Cr}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ aus CrCl_2 bzw. $\text{CrCl}_3, \text{AlBr}_3$
und Hexamethylbenzol

In getrennten Ansätzen wurden 600 mg (5 mMol) wasserfreies CrCl_2 bzw. 800 mg (5 mMol) sublimiertes CrCl_3 mit je 2.4 g (15 mMol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ und 18 g (70 mMol) AlBr_3 24 Std. bei 120°C in der Schmelze umgesetzt. Der gebildete Primärkomplex wurde bei -20° unter lebhaftem Rühren mit 80 ml CH_3OH ca. 1 Std. methanolysiert. Zusatz von ca. 100 ml N_2 -ges. H_2O ergab nach dem Absaugen über eine G4-Frittenplatte eine tiefgelbe Lösung, aus der bei Zusatz von PF_6^- gelbes $\{\text{Cr}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ ausfiel. Dieses wurde über eine G3-Frittenplatte abgesaugt, mehrmals mit H_2O gewaschen, mit P_2O_5 im Hochvak. getrocknet und anschließend analysiert:

$[\text{CrC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$	(521.54)	Ber.: C 55.27 H 6.96
		Gef.: C 53.41 H 6.72 (1.242, CrCl_2)
		Gef.: C 54.73 H 7.26 (1.243, CrCl_3)

1.244 $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ aus $\text{RhCl}_3/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$

630 mg (3 mMol) RhCl_3 wurden mit 5.6 g (21 mMol) AlBr_3 40 Std. unter Rühren mittels Magnetrührer bei 170°C "aufgeschlossen". Dann wurden 2 g (12 mMol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ zugegeben und bei 135°C 8 Std. zur Reaktion gebracht. Der gebildete dunkelrote "Primärkomplex" wurde bei -10° mit 120 ml N_2 -gesättigtem Wasser hydrolysiert. Anschließendes Absaugen über eine G3-Frittenplatte ergab eine blutrote Lösung, aus der durch Zutropfen einer Lösung von 2,33 g (4.5 mMol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser ein dunkelroter Niederschlag ausfiel. Nach Absaugen, gründlichem Auswaschen mit Wasser, Aceton und Äther und anschließendem Trocknen am Hochvak. ergab die Analyse folgende Werte:

		Gef.: C 33.15 H 4.13
$[\text{Rh}^{\text{II}}\text{C}_{24}\text{H}_{36}]$	PtCl_6	(835.43) Ber.: C 34.51 H 4.34
$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{C}_{24}\text{H}_{36}]_2$	$(\text{PtCl}_6)_3$	(1262.89) Ber.: C 27.73 H 3.49

Ausbeute: 1.63 g (65 % d.Th., bez. auf RhCl_3 und den Rh^{II} -K.)

1.31 $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ aus $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit einem Einleitungshahn für N_2 bzw. NH_3 , KPG-Rührer und Ableitung zu einem Überdruckventil, werden 3,56 g (4,5 mMol) feingeriebene, nach 1.221 dargestellte $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ bei -78° unter lebhaftem Rühren zu 250 ml flüssigem NH_3 zugegeben, das zuvor mit 100ml N_2 -gesättigtem Pentan unterschichtet worden ist. Sofort anschließend setzt man der zunächst gelboliven Suspension im Laufe von ca. 2 Std. 0,55g (24 mgA) Natrium in kleinen Stückchen zu und hält die Temperatur auf -78° . Das Eintreten der Reduktion ist am schnellen Verschwinden der Blaufärbung gut zu verfolgen; der Kolbeninhalt verfärbt sich allmählich nach dunkelbraun.

Nach Umsatz des gesamten Natriums entfernt man das Kältebad und läßt unter weiterem Rühren alles Ammoniak verdampfen, indem man den Kolben langsam auf 0° aufwärmt. Man gibt nochmals 100ml Pentan zu, rührt ca. 15 Min. bei Raumtemperatur und überführt dann den Kolbeninhalt in ein ca. 250 ml fassendes G4-Frittengefäß. Aus diesem wird die tief rotbraune Pentanlösung rasch in ein Schlenkrohr abgesaugt, das man anschließend auf -78° kühlt.

Die im Reaktionskolben und auf der Frittenplatte verbliebenen festen Rückstände werden nochmals bei Raumtemperatur mit ca. 100 ml N_2 -gesättigtem Pentan unter lebhaftem Schütteln oder Rühren extrahiert. Man verfährt erneut wie oben beschrieben und erhält auf diese Weise eine zweite, ggfs. auch dritte Fraktion. Je nach ihrem an der Farbe leicht zu beurteilendem Gehalt an Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) zieht man vor dem Ausfrieren rasch einen Teil des Pentans im Vakuum ab.

Innerhalb von ca. 15 Std. Tiefkühlen auf -78° setzen sich an den Wandungen der Schlenkrohre nadlige Kristalle ab, deren Farbe je nach Größe und Beimischung von Hexamethylbenzol zwischen hellbraunrot und purpurschwarz variiert. Man schabt sie mit einem Spatel leicht ab, trennt sie durch Ab-

saugen auf einer mit Trockeneis gekühlten G4-Frittenplatte von der noch tief gefärbten Mutterlauge und wäscht mit Pentan (N_2 -gesättigt, -78°) nach, bis dieses fast farblos abläuft.

Zur weiteren Reinigung wird die Rohsubstanz aus N_2 -gesättigtem Pentan umkristallisiert. Man nimmt sie hierzu unter Rühren oder Schütteln im Solvens konzentriert auf und zieht dann die entstandene Lösung über eine G4-Frittenplatte in ein Schlenkrohr ab, das man zunächst auf -40° , später ca. 24 Std. auf -78° kühlt. Die dabei abgeschiedenen Kristalle, meist schöne, dunkle Nadeln, werden wie zuvor beschrieben isoliert, nachgewaschen und schließlich durch kurzes Trocknen am Hochvakuum rein erhalten. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht, da in ihnen das während der Aufarbeitung durch Zersetzung entstandene Hexamethylbenzol angereichert ist. Sie lassen sich aber zu Reaktionen verwenden, in denen dieses nicht stört.

Ausbeute: 470 mg (26 % d.Th., bez. auf eingesetztes Di-hexamethylbenzol-Co(II)-hexachloroplatinat(IV))

1.32 $Co^O[C_6(CH_3)_6]_2$ aus $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}PF_6$

4.23 g (8 mmol) nach 1.211 dargestelltes Di-hexamethylbenzol-Co(I)-hexafluorophosphat werden wie bei 1.31 beschrieben mit 0.2 g (8.7 mgA) Natrium umgesetzt. Im Gegensatz zu 1.31 tritt die Reduktion nur zögernd ein. Die gegen Ende der Umsetzung nach 3-4 Std. grünliche Mischung färbt sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur unter Abscheidung rötlicher Krusten braun. Die Aufarbeitung geschieht wie bei 1.31. Man erhält, ggfs. nach mehrfacher Umkristallisation aus Pentan bzw. Hexan, etwa 370 mg $Co^O[C_6(CH_3)_6]_2$ in dunkelrotbraunen Nadeln. Die Ausbeute (12 % d.Th., bez. auf $CoC_{24}H_{36}PF_6$) kann erheblich höher liegen, wenn es gelingt, schon bei der ersten oder zweiten Kristallisation gut ausgebildete Kristalle zu erhalten.

Analysen: $\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}$ (383.49)

Ber.: C 75.17 H 9.46 Co 15.37

Gef.: C 74.65 H 9.73 Co 15.28

Zur Bestimmung des Co-Gehaltes werden eingewogene Mengen des Komplexes (ca. 100 mg) mit Cyclohexan (p.A.MERCK) gelöst und durch kurzes Kochen an Luft oxydiert. Man läßt die ausgefallenen dunklen Flocken absitzen, saugt die das Hexamethylbenzol enthaltende farblose Lösung über einen Filtertiegel oder G4-Glasfrittentiegel ab, wäscht gründlich mit Ather nach und schließt den im Tiegel verbliebenen Rückstand durch Kochen mit p.A.-Königswasser auf. Nach dem Abrauchen der Säure dampft man noch zweimal mit einigen ml konz. p.A.-HCl bis fast zur Trockne ein, nimmt mit ca. 50 ml H_2O auf, filtriert und bestimmt dann das enthaltene Kobalt bei pH 6 mit Titriplex III gegen Murexid⁶⁹⁾ oder gravimetrisch als $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ ⁷⁰⁾.

Gefundene Werte: 15.04 (grav.), 16.34 (grav.), 14.45 (titr.) %
Mittelwert: 15.28 % (s.o.)

Nachweis des bei Zersetzung von $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ entstehenden Hexamethylbenzols: Die oben erhaltene Cyclohexan-Lösung wurde im Vakuum weitgehend eingeengt. Ihr Fraktogramm, aufgenommen nach gaschromatographischer Auftrennung an einer 098/0-306 - Säule des PERKIN-ELMER-Fraktometers bei $p = 2$ at He, $T = 226^\circ\text{C}$ und Strömungsanzeige 6.25 zeigt nur zwei peaks mit den Retentionszeiten 0.6 Min. und 7.55 Min. Eine Lösung von authentischem $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ in p.A.-Cyclohexan ergab ein identisches Fraktogramm.

Hydrierversuch: Die gemäß 1.31 aus 1.074 g (1.36 mMol) Di-hexamethylbenzol-Co(II)-hexachloroplatinat(IV) erhaltene Lösung von $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ in ca. 125 ml Hexan wurde mit 2 Spatelspitzen aktivem, H_2 -gesättigtem Raney-Nickel versetzt und 9 Std. bei Raumtemperatur und geringem H_2 -Überdruck geschüttelt. Es fand keine H_2 -Aufnahme statt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die noch braunorange Lösung durch Luftzutritt zersetzt und, wie oben beschrieben, gaschromatographisch un-

tersucht. In der Nähe des durch Vergleich leicht identifizierten Hexamethylbenzol-peaks fand sich kein neues Signal.

Molgewicht: kryoskopisch in Benzol; gef. 355, ber. für $\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}$ 383.49

Dipolmoment: Ausrechnung siehe Exp. Teil 2, S.78

IR-Spektrum: siehe Anhang, S. 74

1.33 Rückoxydation von $\text{Co}^{\text{O}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ zu $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$

Zur Oxydation zum Di-hexamethylbenzol-Co(II)-Kation saugt man die den Co(O)-Komplex enthaltende Hexan-Lösung über eine G4-Frittenplatte in ein Schlenkrohr, in welchem man eine HCl-saure, Fe^{3+} und PtCl_6^{2-} im Überschuß enthaltende, filtrierte wäßrige Lösung vorgelegt hat. Um den Phasenübergang zu ermöglichen, schüttelt man kräftig durch und filtriert das entstandene, sehr feinteilig ausfallende $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ über einen G4-Glasfrittentiegel ab. Es wird mehrmals mit Äthanol gründlich digeriert, mit Äther gewaschen und am Hochvak. getrocknet.

Analyse: $[\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PtCl}_6$ (791.46) vgl. 1.221

Ber.: C 36.42 H 4.58

Gef.: C 35.28 H 4.66

1.410 $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$

Ein Gemisch von 0.63 g (3 mMol) RhCl_3 , 5.6 g (21 mMol) AlBr_3 und 27 mg (1 mgA) Al-Staub wird unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer ca. 15 Std. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Herunterschaben des sublimierten AlBr_3 fügt man 2 g (12 mMol) $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hinzu und läßt das Gemisch weitere 2 Std. bei 135°C unter Rühren in der Schmelze reagieren. Das entstandene tiefrote Produkt wird in flüssiger Luft eingefroren, im Kolben durch Zerstoßen pulverisiert und unter Rühren bei -5° spatelweise in ca. 120 ml Wasser eingetragen. Nach 10 Min. überführt man das so erhaltene blutrote Hydrolysat in ein Frittengefäß und saugt die das freie Komplekxkation ent-

haltende Lösung über die mit Glaswolle bedeckte G3-Frittenplatte in einen vorgelegten Kolben.

1.411 $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$

Das nach 1.410 erhaltene Hydrolysat wird mit einer vorgelegten wäßrigen Lösung von 3.6 g (22 mMol) NH_4PF_6 gefällt. Der sich gut zusammenballende, jedoch ziemlich leicht lösliche Niederschlag wird über eine G3-Fritte abgesaugt, mit wenig Wasser, dann wenig Äthanol, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvak. getrocknet. - Leuchtend rotes Pulver, an trockener Luft stabil. Ausbeute: 1,3 g (60 % d.Th., bez. auf RhCl_3)
Analyse:

$[\text{RhC}_{24}\text{H}_{36}](\text{PF}_6)_2$ (717.41) Ber.: C 40.18 H 5.06
Gef.: C 39.76 H 4.96

1.412 $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ (vgl. 1.244)

Fügt man zu dem nach 1.410 erhaltenen Hydrolysat unter Rühren tropfenweise eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.55 g (3 mMol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu, so fällt ein dunkelroter, feinkristalliner, schwerer Niederschlag aus, der nach ca. 15 Min. über eine G4-Fritte abgesaugt, auf der Fritte mehrmals mit Wasser, dann mehrmals mit Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Dunkelrotes, luftstabiles Pulver, in org. Lösungsmitteln praktisch unlöslich, Zers. ab ca. 140°C . Ausbeute: 1.04 g (41 % d.Th.; bez. auf RhCl_3). IR-Spektrum: siehe Anhang, S.74. Die Vollanalyse ergab folgende Werte:

$[\text{RhC}_{24}\text{H}_{36}]\text{PtCl}_6$ (835.43)
Ber.: C 34.51 H 4.31 Cl 25.47 Rh 12.32 Pt 23.37
Gef.: C 33.68 H 4.19 Cl 26.10 Rh 12.00 Pt 23.50

1.420 $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Der nach 1.410 erhaltenen tiefroten Lösung des Di-hexamethylbenzol-Rh(II)-Kations werden unter lebhaftem Rühren 30 ml konz. HCl, 40 g Zn-Granalien und etwas Zn-Staub zugesetzt. Die zögernd beginnende Reduktion führt im Laufe von 1-2 Std. unter gleichzeitiger H_2 -Entwicklung und Abscheidung beträchtlicher Mengen an Rh-Mohr zum Farbwechsel nach gelb. Erwärmung über Raumtemperatur hinaus ist zu vermeiden. Man wartet bis zum Verschwinden des letzten Rotstichs der Lösung und saugt diese dann über eine G4-Frittenplatte in einen vorgelegten Kolben.

1.421 $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$

Zu der nach 1.420 hergestellten klaren gelben Lösung des Di-hexamethylbenzol-Rh(I)-Kations tropft man unter Rühren eine wäßrige Lösung von 1g (6 mmol) NH_4PF_6 zu, worauf ein hellgelbes, sich gut absetzendes Komplexsalz ausfällt. Dieses wird über eine G3-Fritte abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen, dann mit wenig Äthanol, schließlich mit Äther digeriert, abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Hellgelbes, luftstabiles Pulver, Zers. ab ca. 180°C . Ausbeute 293 mg (17 % d.Th., bez. auf RhCl_3). Die Analyse ergab folgende Resultate:



Ber.: C 50.36 H 6.34 P 5.41 F 19.91 Rh 17.98

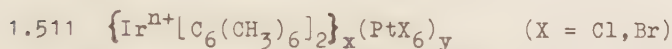
Gef.: C 50.17 H 6.58 P 5.42 F 19.42 Rh 17.95

IR-Spektrum: siehe Anhang, S.74

1.510 $\{\text{Ir}^{\text{III}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{3+}$?

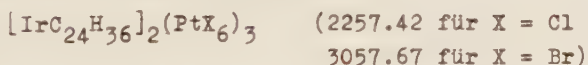
1.5 g (5mmol) IrCl_3 werden unter Rühren mittels Magnet-rührer mit 9.3 g (35 mmol) AlBr_3 in der Schmelze bei 160°C 20 Std. "aufgeschlossen". Nach Abkühlen und Herunterschaben des sublimierten AlBr_3 werden der Mischung 5 g (30 mmol) Hexa-

methylbenzol hinzugefügt und mit ihr 24 Std. bei 135°C zur Reaktion gebracht. Man zerkleinert anschließend den mittels flüssiger Luft eingefrorenen "Primärkomplex", trägt das Pulver spatelweise in ca. 120 ml N₂-gesättigtes Wasser unter Rühren bei möglichst tiefer Temperatur ein und saugt nach ca. 10 Min. Hydrolyse die entstandene, instabile gelbbraune Lösung in einen vorgelegten Kolben ab.



Dem nach 1.510 erhaltenen Hydrolysat wurde sofort anschließend unter Rühren tropfenweise eine wäßrige Lösung von 2.6 g (5 mMol) H₂PtCl₆·6H₂O zugesetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde ca. 30 Min. zur Zusammenballung ausgerührt, über eine G4-Frittenplatte abgesaugt, mehrmals mit Wasser, dann mehrmals mit Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Dunkelgelbes, luftstabiles Pulver, weitestgehend unlöslich in organischen Lösungsmitteln. C- und H-Werte der Analysen waren mit geringen Abweichungen mehrmals reproduzierbar. Die Vollanalyse gab folgende Resultate:



Gef.: C 25.57 H 3.27 Cl 6.00 Br 29.00 Ir 19.50 Pt 15.90
Ber.: (für X = Cl)
C 25.54 H 3.22 Cl 28.27 Br 0.00 Ir 17.03 Pt 25.94
(für X = Br)
C 18.85 H 2.37 Cl 0.00 Br 47.04 Ir 12.57 Pt 19.15

Aus den gefundenen Werten folgt: Ir/Pt 1.21 (ber. für Ir^{III} 0.67 !)



Die nach 1.510 erhaltenen Ir-Komplekkationen wurden mit einer wäßrigen Lösung von 3 g (4.15 mMol) Na₂PtBr₆ gefällt. Der gelborange, sehr feinteilige Niederschlag wurde durch Dekantieren von der Hauptmenge des Überstands getrennt, über

eine G4-Frittenplatte abgesaugt, mehrmals mit wenig Wasser, dann mit wenig Äthanol, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Seine Analyse ergab folgende Werte:

$[\text{Ir}^{\text{III}}\text{C}_{24}\text{H}_{36}]_2(\text{PtBr}_6)_3$	(3057,68)	Ber.: C 18.85	H 2.37
$[\text{Ir}^{\text{II}}\text{C}_{24}\text{H}_{36}] \text{PtBr}_6$	(1191,48)	Ber.: C 24.19	H 3.05
		Gef.: C 23.60	H 2.74

1.520 $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Herstellung des JONES-Reduktors: 250 g Zink (grobkörnig, zur Füllung von Reduktoren MERCK) werden ca. 45 Min. mit einer wäßrigen Lösung von 5 g HgCl_2 amalgamiert. Man füllt das so behandelte Zn-Granulat in eine ca. 75 cm lange Chromatographiersäule und saugt 100 ml 2%ige warme H_2SO_4 hindurch.

a) Säulenreduktion:

Das Hydrolysat von 1.510 wird am Kopf der Säule aufgegeben und langsam unter N_2 durchgedrückt. Nach ca. 2 Std. wiederholt man dies auf derselben oder einer zweiten Säule mit dem erhaltenen ersten, noch bräunlich gefärbten Reduktat. Die Lösung erscheint nach dem 2. Durchlaufen nur noch schwach gelb, fast farblos am Ende der Säule. Sie hält sich an Luft unzersetzt.

b) Reduzierende Hydrolyse:

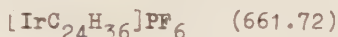
Die Hydrolyse des nach 1.510 dargestellten "Primärkomplexes" wird in einer Mischung von 100 ml H_2O und 20 ml konz. HCl durchgeführt, der man unter lebhaftem Rühren 20 g Zn-Granalien und 20 g Zn-Staub zusetzt. Die anfangs gelbbraune Lösung entfärbt sich bei Raumtemperatur im Verlauf von ca. 2 Std. fast völlig und wird anschließend über ein Faltenfilter filtriert. Den Grad der Entfärbung stellt man zweckmäßig während der Reaktion durch Abfiltrieren kleiner Proben fest.

1.521 $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{I}_2]\text{PF}_6$

Der nach 1.520 a) oder b) erhaltenen, filtrierten Lösung wird ohne Luftausschluß unter Rühren tropfenweise eine wäßrige Lösung von 0.5 g (3 mmol) NH_4PF_6 zugesetzt. Das ausfallende farblose, schwere Komplexsalz ballt sich rasch zusammen und wird anschließend über einen G4-Glasfrittentiegel abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und im Vakuum mit P_2O_5 getrocknet. Nach Digerieren mit Äther trocknet man nochmals im Hochvakuum.

Farbloses Pulver, in Aceton sehr leicht löslich, aus siedendem Äthanol umkristallisierbar, luftstabil; Zers. ab ca. 210°C , IR-Spektrum siehe Anhang, S.74. - Ausbeute (nach beiden Reduktionsverfahren): 120-160 mg (4-5 % d.Th., bez. auf IrCl_3)

Analysen gaben folgende Resultate:



Ber.: C 43.56 H 5.48 P 4.69 F 17.23 Ir 29.04

Gef.: C 40.56 H 5.18 P 4.90 F 17.60 Ir 31.60

C 41.21 H 5.67

C 41.97 H 5.12

Aus den Werten der Vollanalyse folgt: Ir/P 1.04

1.530 Reduktion von $\{\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{I}_2]\text{PF}_6$ mit Na/NH_3

Die nach 1.421 bzw. 1.521 dargestellten Hexafluorophosphate des Rh(I)- bzw. Ir(I)-Komplexkations werden in gleicher Weise wie unter 1.32 für $\text{CoC}_{24}\text{H}_{36}\text{PF}_6$ beschrieben reduziert. Nach analoger Aufarbeitung erhält man intensiv gelborange-rotbraun gefärbte, sehr luftempfindliche Pentan- bzw. Hexanlösungen von Elementkomplexen. Nach Einengung der Lösungen führt Tiefkühlung auf -78° zum Ausfallen brauner Niederschläge. Konzentrierte, den Rh(0)-Komplex enthaltende Hexanlösungen sind diamagnetisch.

1.531 Rückoxydation des Ir(0)-Komplexes

Die nach 1.530 aus $[\text{IrC}_{24}\text{H}_{36}]_2\text{PF}_6$ erhaltene, orange-braune Pentanlösung des Ir(0)-Komplexes wurde mit einer salzsauen, Fe^{3+} und PtCl_6^{2-} im Überschuß enthaltenden wäßrigen Lösung kräftig durchgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich an der Phasengrenze gut ausgebildete, nadlige Kristalle abgeschieden. Sie wurden nach weiteren 24 Std. durch Abdekantieren, Absaugen und wiederholtes Digerieren mit Wasser von der Mutterlauge und allen Verunreinigungen abgetrennt, mehrmals mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Blaßorange, luftstabile, diamagnetische Kristallnadeln; ihre Analyse ergab folgende Resultate:



Ber.: C 39.72 H 5.00

Gef.: C 38.75 H 5.11

Anhang zum Experimentellen Teil 1

IR-Spektren

=====

Aufnahmen : im NaCl- und CsBr-Bereich, in Nujol und Hostaflon.

Angaben : in cm^{-1} , Intensitäten geschätzt.

Abkürzungen: $[\text{Co}^0] = \text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ usw.

sh = Schulter m = mittel
ss = sehr stark w = schwach
s = stark b = breit

$[\text{Co}^0]$	$[\text{Co}^{\text{I}}]$ - hexafluorophosphat	$[\text{Rh}^{\text{I}}]$ -	$[\text{Ir}^{\text{I}}]$ -	$[\text{Co}^{\text{II}}]$ - hexachloroplatinat	$[\text{Rh}^{\text{II}}]$ -
2994 sh	3003 m	2976 m	2976 s	2933 w	
2924 s	2933 s	2916 m	2907 s		
2865 sh		2882 sh	2865 sh		
	1577 w	1577 w	1575 w		
1462 sh	1456 s, b				
1445 s		1447 s	1445 s	1443 m	1435 m
1391 m	1395 s	1391 s	1385 s		
1377 m				1383 s	1376 s
1299 w	1292 m	1292 m	1289 w	1290 s	1287 s
1267 m		1272 m			
	1155 w	1168 m	1166 w	1167 m, b	1170 w
1058 s	1064 s	1067 s	1072 s	1070 m	1070 m
1012 s	1023 m	1017 s	1026 s	1010 m	1012 m
995 sh	997 m	987 sh	997 sh	986 s	988 m
	876 s	875 s	872 m		
	840 ss, b	840 ss, b	840 ss, b		
794 w	789 m	790 m	787 w	794 m	789 w
772 w	775 w	775 m	774 w		
		671 m			
625 m		636 s	639 w		
		602 sh			
	580 sh			588 mm	
564 m	555 s, b	552 s, b	556 s	552 m, b	
537 m, b					
504 m, b	495 sh	495 m, b			
468 m		483 sh	467 w		
419 w, b			436 w		

Zum Vergleich seien die IR-Absorbtionen von Di-hexamethylbenzolchrom(0) sowie (S.75) die des Hexamethylbenzols angeführt:

$[\text{Cr}^0]$: 3014 sh, 2909 s, 2861 sh, 1463 sh, 1440 m, 1398 m,
1377 s, 1270 w, 1059 s, 1017 s, 994 sh, 754 w, 490 s
454 s, 389 s, 313 sb.

$C_6(CH_3)_6$ in KBr:

2994 sh, 2933 s, 2882 sh, 1466 sh, 1453 m, 1379 sh,
1302 w, 1269 w, 1059 s, 994 m, 796 w, 594 w, 757 w.

D) Experimenteller Teil 2

Dipolmessungen an π -Cyclopentadienyl-metall-carbonylen und
Di-hexamethylbenzol-kobalt(0)
=====

Meßmethodik:

Alle Messungen wurden unter sorgfältigstem Ausschluß von Luft durchgeführt. Meßzelle und Refraktometer wurden durch einen HÜPPLER-Ultrathermostaten konstant auf 25°C gehalten. Die Durchführung der Messungen geht auf S. SCHREINER zurück⁵¹⁾; sie wurde durch Verwendung einer Refraktometer-Durchfluß-Küvette, die die Messung unter N_2 ermöglicht, verbessert.

Bestimmung der DK: ϵ wurde mit dem hochempfindlichen Dipolmeter DM 01 (nach Dr.habil.K.SLEVOGT, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten Weilheim/Obb.) bestimmt. Die Eichung der Skala erfolgte mit Benzol (MERCK, p.A., crystallisabile) und Cyclohexan (MERCK, für Chromatographie, mehr als 99 %ig). Beide Lösungsmittel, die auch für die Messungen Verwendung fanden, wurden über CaH_2 getrocknet und unter N_2 destilliert. Die DK-Werte wurden der Literatur entnommen, die Zellenkonstante E (= Eichwert) stellt den Quotienten aus Skalenanzeige-Differenz Δs und DK-Differenz $\Delta \epsilon$ der beiden Lösungsmittel dar.

Bestimmung des Brechungsindex': Die Brechungsindices von Lösungsmittel (n_1) und Lösung (n_{12}) wurden mit einem ABBÉ - Refraktometer (Fa. Carl ZEISS, Oberkochen/Württ.) unter Verwendung einer Durchflußküvette bestimmt. Die Kleinheit der Effekte führt besonders bei stark gefärbten Lösungen, die in ungünstigen Bereichen absorbieren, zu unsicheren Werten. Dies

wirkt sich besonders bei Verbindungen mit geringen Dipolmomenten sehr stark aus. Entsprechend unsichere Werte sind mit "?" gekennzeichnet.

Ausrechnung der Ergebnisse: Für die nach dem Verfahren von GUGGENHEIM gemäß Gl.(7), S.40 zu berechnenden Dipolmomente wurde der bereits früher ⁷⁾ zusammengestellte Vordruck verwendet. Die benutzten Symbole finden sich unter 2.21, S.38-40.

Meßresultate:

	$C_5H_5Tc(CO)_3$	$C_5H_5Re(CO)_3$	$C_5H_5Rh(CO)_2$	$C_5H_5Ir(CO)_2$
lg E	0.89590 - 4	0.89590 - 4	0.89763 - 4	0.89590 - 4
Solvens	Cyclohexan	Cyclohexan	Cyclohexan	Cyclohexan
m_2 [g]	0.0806	0.0658 0.0498	0.0496 0.0322 0.0144	0.2701 0.0838
m_1 [g]	7.2824	7.0872 6.8220	6.2336 5.5240 6.3718	10.8702 10.8370
Δs [Skt.]	59.1	50.0 40.0	22.6 13.7 6.1	97.7 33.3
Δn	0.0007	0.0013 0.0012	0.0006 0.0004 0.0002	0.0005 0.0002
Δa	4.056	3.853 3.846	2.033 1.618 1.878	3.109 3.337
μ_i [D]	3.44	3.90 3.89	2.31 2.07 2.22	3.39 3.51
μ [D]	3.44 ± 0.1 =====	3.90 ± 0.05 =====	2.20 ± 0.07 =====	3.45 ± 0.06 =====

	Komplexe vom Typ $[C_5H_5M(CO)_2]_2$			
	M = Fe	M = Fe	M = Ru	M = Os
lg E	0.89926-4	0.89926-4	0.89926-4	0.89926-4
Solvens	Benzol	Cyclohexan	Benzol	Benzol
m ₂ [g]	0.0689 0.0721 0.0367	0.0308 0.0309	0.0308 0.0324 0.0319	0.0758 0.0291 0.0295
m ₁ [g]	20.1114 12.4051 10.2785	9.2540 8.7513	8.9543 10.0093 9.5483	19.7390 11.0065 10.6618
Δ s	13.9 24.2 13.8	6.7 7.1	5.9 10.7 9.9	7.0 5.5 4.8
Δ n	0.0006 0.0005 0.0001	0.0004 0.0003	0.0004 0.0005 0.0006	0.0003 0.0003 0.0004
Δ a	2.700 3.062 2.991	1.349 1.358	1.601 2.165 1.817	1.216 1.313 0.967
μ _i [D]	2.97 3.16 3.12	2.37 2.38	2.56 2.72 2.98	2.64 2.74 2.35
μ [D]	3.08 ± 0.06 =====	2.37 ± 0.05 =====	2.75 ± 0.12 =====	2.58 ± 0.12 =====

	Komplexe vom Typ $[C_5H_5M(CO)_3]_2$		
	M = Cr	M = Mo	M = W
lg E	0.89590-4	0.89590-4	0.89816-4
Solvens	Benzol	Benzol	Benzol
m ₂ [g]	0.0883 0.0577	0.0383 0.0411	0.0625 0.0435
m ₁ [g]	10.2653 9.9309	7.2966 7.6490	9.595 8.159
Δ s	22.5 15.6	7.35 7.80	6.0 4.2
Δ n	0.0008 0.0007	0.0007 ? 0.0008 ?	0.0004 0.0002
Δ a	1.795 1.761	0.706 0.690	0.548 0.513
μ _i [D]	2.58 2.55	1.78 1.76	1.83 1.77
μ [D]	2.56 ± 0.05 =====	1.80 ± 0.15 =====	1.80 ± 0.05 =====

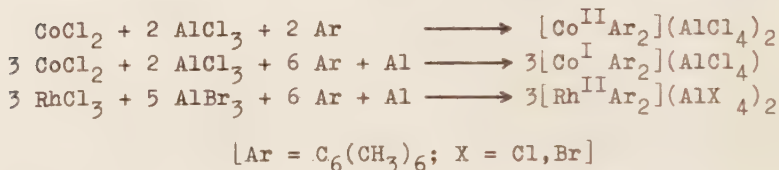
	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$	$\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$	
lg E	0.89590-4	0.89816-4	0.89816-4
Solvens	Cyclohexan	Benzol	Cyclohexan
m_2 [g]	0.040	0.059 0.057	0.030 0.052
m_1 [g]	5.782	9.139 9.123	8.556 8.314
Δs	10.3	9.6 9.0	4.0 8.1
Δn	0.0004 ?	0.0004 0.0007	0.0003 0.0006
Δa	1.005	0.997 0.809	0.648 0.741
μ_1 [D]	2.61	1.88 1.69	1.71 1.83
μ [D]	2.6 ± 0.2 =====	1.78 ± 0.07 =====	

E) Zusammenfassung

=====

Teil 1

Im Rahmen von Untersuchungen über den Existenzbereich der Di-aromaten-Komplexe von Übergangsmetallen wird über die Darstellung und Charakterisierung neuer Di-hexamethylbenzol - π -Komplexe des Kobalts, Rhodiums und Iridiums berichtet. Nach den Gleichungen

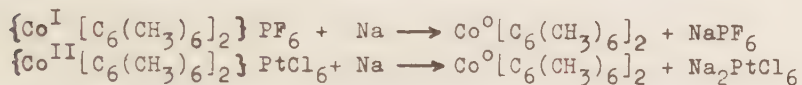


erhält man nach der ggfs. reduzierenden FRIEDEL-CRAFTS-Synthese durch Reaktion in der Schmelze Primärkomplexe, deren Hydrolyse die paramagnetischen, wenig stabilen Komplexkationen $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ (S = 1/2), $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ (S = 1) und $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ (S = 1/2) freisetzt und Fällungs- sowie Redoxreaktionen zugänglich macht.

Das blutrote Di-hexamethylbenzol-Rh(II)-Kation läßt sich in saurer Lösung mit Zink zum hellgelben diamagnetischen (S = 0) $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ -Kation reduzieren. Analog erhält man aus dem im System IrCl₃/AlBr₃/C₆(CH₃)₆ entstehenden Komplexkation das diamagnetische, fast farblose, recht stabile $\{\text{Ir}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ -Kation.

$\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ unterliegt einer Valenzdisproportionierung, die zu rund zwei Dritteln der molaren Menge an Di-hexamethylbenzol-(Co(I))-Kationen führt, während sich das restliche Drittel in Form freier Co⁺⁺-aqu - Ionen wiederfindet. Ähnliche Valenzdisproportionierungen scheinen generell als Stabilisierungsreaktionen hochgeladener Komplexkationen aufzutreten. Alle neu dargestellten Komplexkationen lassen sich durch Fällung

mit komplexen Anionen wie PF_6^- oder PtCl_6^{--} abfangen und in Gestalt dieser Komplexsalze analysieren, IR-spektroskopisch und magnetisch charakterisieren. - Im Kobalt-System gelingt es, ausgehend von ihnen gemäß den Gleichungen



Di-hexamethylbenzol-kobalt(0) durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -78° darzustellen. Der gut kristallisierende, in unpolaren organischen Solventien mit rotbrauner Farbe lösliche, extrem luftempfindliche und thermisch labile Komplex ist in festem und gelöstem Zustand paramagnetisch, einem unpaaren Elektron entsprechend. Sein überraschendes Dipolmoment von 1.78 ± 0.07 D schließt eine zentrosymmetrische Struktur vom Di-benzol-chrom(0)-Typ aus. Die Molekülstruktur wird im Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration diskutiert.

In analoger Weise lassen sich die Hexafluorophosphate des Rh(I)- bzw. Ir(I)-Komplekkationen mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu luftempfindlichen, in Hexan mit intensiver Farbe löslichen, jedoch diamagnetischen Elementkomplexen umsetzen.

Im Sinne der Edelgasregel, deren Gültigkeitsbereich von experimenteller und theoretischer Seite einschränkend betrachtet wird, besitzen alle neu dargestellten Komplexe Überschusselektronen. Die Feststellung ihrer Spin-Richtung durch Suszeptibilitätsmessungen ermöglicht die experimentelle Prüfung bzw. Bestätigung von Aussagen der MO-Theorie über die Termfolge der niedrigsten antibindenden Molekülorbitale von Di-aromatenmetall-Komplexen. - Im Hinblick auf die offensichtliche Instabilität hochgeladener Komplekkationen erlauben die vorliegenden präparativen Ergebnisse generell den Schluß, daß niedrige Ladungszahlen von Di-aromaten - Komplexen des Kobalts, Rhodiums und Iridiums der Einhaltung der Edelgasregel vorgezogen werden.

Teil 2

Um die Kenntnis der Molekülstrukturen von π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexen der Übergangsmetalle zu erweitern, wurden die Dipolmomente folgender Verbindungen gemessen:

A) einkernige Komplexe des Typs $C_5H_5M(CO)_n$:

M = Tc, Re, Rh, Ir ;

B) zweikernige Komplexe des Typs $[C_5H_5M(CO)_n]_2$:

M = Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Pt.

Ihre vergleichende Betrachtung, die die bereits bekannten Dipolmomente der Komplexe des Vanadins, Mangans, Kobalts und Nickels mit einschließt, führt zu folgenden Aussagen:

- 1) Die Dipolmomente der in ihrer Struktur gesicherten einkernigen Komplexe setzen sich vektoriell gleichsinnig aus dem ca. 2.5 D betragenden Ring $\rightarrow$ Metall - Partialmoment und den relativ kleinen Metall $\rightarrow$ CO - Partialmomenten zusammen. Die Variation des Metalls wirkt sich nicht stark aus; μ nimmt in der Regel mit dessen wachsendem Atomradius und ansteigender CO-Zahl n zu.
- 2) Im Vergleich zu den einkernigen weisen die in ihrem Molekülbau wesentlich variableren zweikernigen Komplexe ähnliche, jedoch stets kleinere Dipolmomente auf, die weder den röntgenographisch festgestellten trans- (anti-) noch den denkbaren cis- (syn-) Strukturen genügen. Dies führt, gestützt auf Berechnungen und analoge Befunde bei 1,2-di-substituiertem Äthan, zur Postulierung einer stark gehemmten intramolekularen Rotation der anteiligen Partialmomente um die Metall-Metall-Bindung. In das mit der Frequenz 2 MHz meßbare Dipolmoment sowohl unverbrückter wie auch verbrückter Komplexe müssen die resultierenden Momente aller rotationsisomeren syn-anti-Konformationen bzw. cis-trans-Strukturen eingehen. Im Zusammenhang damit wird ein Funktionswechsel der CO-Gruppen durch "rasche und reversible Valenzisomerisierung" diskutiert und durch weitere experimentelle Ergebnisse von anderer Seite wahrscheinlich gemacht. Der CO-verbrückte Ni-Komplex nimmt strukturell eine gut erklärbare Sonderstellung ein.

F) LITERATURVERZEICHNIS

=====

- 1) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforschg. 10b, 665 (1955)
- 2) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.anorg.allg.Chem. 286, 146 (1956)
- 3) Übersicht und Hinweise auf die Originalliteratur finden sich bei E.O.Fischer, H.P.Fritz, Angew.Chem. 73, 353 (1961)
- 4) E.O.Fischer, H.P.Kögler, Chem.Ber. 90, 250 (1957)
- 5) H.Essler, Dissertation, Techn.Hochschule München 1960
- 6) M.Tsutsui, H.H.Zeiss, J.Am.Chem.Soc. 83, 825 (1961)
- 7) H.H.Lindner, Diplomarbeit, Univ.München 1962
- 8) E.O.Fischer, F.Röhrscheid, Z.Naturforschg. 17b, 483 (1962)
- 9) E.O.Fischer, H.H.Lindner, J.Organometal.Chem. 1, 307 (1964)
- 10) Nach Messungen von Dipl.-Phys. H.Modl, Techn.Hochsch.München
- 11) F.Röhrscheid, Diplomarbeit, Univ.München 1962
- 12) E.O.Fischer, F.Scherer, H.O.Stahl, Chem.Ber. 93, 2065 (1960)
- 13) W.Zapf, Dissertation, Univ.München 1958
- 14) E.O.Fischer, H.H.Lindner, J.Organometal.Chem., im Druck
- 15) H.Fürstenberg, Diplomarbeit, Techn.Hochschule München 1956
- 16) nach Messungen von Dipl.-Chem. K.Schwarzhangs, Univ.München
- 17) nach Aufnahmen von Dipl.Chem. E.Paulus, Universität München
- 18) D.P.Craig, G.Doggett, J.Chem.Soc. 1963, 4189
- 19) E.Ruch, Z.physikal.Chem., NF 6, 356 (1956)
- 20) E.Ruch, Chem.Ges.DDR, Hauptjahrestagg.1955, Akademieverlag Berlin 1955, 125
- 21) L.E.Orgel, Transition-Metal Chemistry, Methuen, London 1960, 148
- 22) R.D.Fischer, Theoret.chim.Acta (Berl.) 1, 418 (1963)
- 23) J.P.Dahl, C.J.Ballhausen, Kong.Danske Vidensk. Selskap, Mat.-fysiske Medd. 33, No.5 (1961); vgl. auch C.J.Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, 1962, S.220
- 24) F.Jellinek, J.Organometal.Chem. 1, 43 (1964), sowie die dort zitierte Literatur
- 25) R.S.Nyholm, Proc.Chem.Soc.(London), 1961, 273
- 26) C.J.Ballhausen, J.P.Dahl, Acta Chem.Scand. 15, 1333 (1961)

- 27) M.J.Bennett, M.Gerloch, J.A.McCleverty, R.Mason,
Proc.Chem.Soc.(London) 1962, 357
- 28) H.P.Fritz, E.O.Fischer, J.Chem.Soc. 1961, 547 und die
dort zitierte Literatur
- 29) M.R.Churchill, R.Mason, Proc.Chem.Soc. 1963, 365
- 30) E.O.Fischer, R.Jira, Z.Naturforschg. 9b, 618 (1954)
- 31) E.O.Fischer, K.Bittler, Z.Naturforschg. 16b, 835 (1961)
- 32) E.O.Fischer, C.Palm, Chem.Ber. 91, 1725 (1958)
- 33) W.Hieber, E.Weiss, Z.anorg.allg.Chem. 287, 223 (1956)
- 34) P.Debye, Physik.Z. 13, 97 (1912)
- 35) A.A.Guggenheim, Trans.Farad.Soc. 45, 714 (1951)
- 36) H.Hedestrand, Z.f.Physikal.Chem., B 2, 428 (1929)
- 37) C.P.Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill,
1955, S.416... und die dort zitierte Literatur
- 38) S.Sudgen, Trans.Farad.Soc. 30, 738 (1934)
- 39) K.Fichtel, Dissertation, Universität München 1961
- 40) I.E.Coop, L.E.Sutton, J.Chem.Soc. 1938, 1269
- 41) F.Moll, E.Lippert, Z.f.Elektrochem. 58, 853 (1954)
- 42) E.O.Fischer, W.Hafner, Z.Naturforschg. 9b, 503 (1954)
- 43) T.S.Piper, F.A.Cotton, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem.
1, 165 (1955)
- 44) A.Berndt, R.E.Marsh, Chem.Ind.Engineering at the Cal.Tech.,
Research Report 1956-57, Nr.76
- 45) J.K.Tyler, A.P.Cox, J.Sheridan, Nature 183, 1182 (1959)
- 46) R.D.Fischer, Chem.Ber. 93, 165 (1960)
- 47) W.Strohmeier, D.v.Hobe, Z.f.Elektrochem. 64, 945 (1960)
- 47a) R.B.King, Z.Naturforschg. 18b, 157 (1963)
- 47b) R.P.M.Werner, A.H.Filbey, S.A.Manastyrsky, Inorg.Chem.
1964, 298
- 48) W.Strohmeier, H.Hellmann, Z.f.Elektrochem. 67, 190 (1963)
- 49) F.C.Wilson, D.P.Shoemaker, J.Chem.Phys. 27, 809 (1957)
- 50) O.S.Mills, Acta Cryst. 11, 620 (1958)
- 51) E.O.Fischer, S.Schreiner, Chem.Ber. 92, 938 (1959)
- 52) E.Weiss, W.Hübel, R.Merenyi, Chem.Ber. 95, 1155 (1962)
- 53) F.A.Cotton, H.Stammreich, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem.
9, 3 (1959)
- 54) E.O.Fischer, A.Vogler, Z.Naturforschg. 17b, 421 (1962)

- 55) A.Vogler, Diplomarbeit, Universität München 1962
- 56) C.P.Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, 1955, S.355...
- 57) J.W.Williams, Z.f.Physikal.Chem. 138, 75 (1928)
- 58) A.E.Stearn, C.P.Smyth, J.Am.Chem.Soc. 56, 1667 (1934)
- 59) S.Mizushima et al., Sci.Papers Phys.Chem.Research (Tokyo) 39, 387. (1942)
- 60) M.S.Newman, J.Chem.Educ. 32, 344 (1955)
- 61) H.P.Fritz, E.E.Paulus, Z.Naturforsch. 18b, 435 (1963)
- 62) K.Noack, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1383 (1963)
- 63) R.G.Hayter, J.Am.Chem.Soc. 85, 3120 (1963)
- 64) Dieser Begriff wurde wohl zuerst von G.Schröder, Angew.Chem. 75, 722 (1963) gebraucht; vgl. auch W.v.E.Doering, W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 65) R.B.King, M.B.Bisnette, J.Am.Chem.Soc. 85, 2527 (1963)
- 66) J.F.Tilney-Basset, O.S.Mills, J.Am.Chem.Soc. 81, 4757 (1959)
- 67) M.Dubeck, J.Am.Chem.Soc. 82, 502 (1960)
- 68) E.O.Fischer, H.Schuster-Woldan, K.Bittler, Z.Naturforsch. 18b, 429 (1963)
- 69) G.Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, 2.Aufl., Enke Verlag, 1956, S.73
- 70) H.Biltz, W.Biltz, Ausführg. quantitativer Analysen, Hirzel-Verlag, 1955, S.375; siehe auch G.Spacu, J.Dick, Z.anal.Chem. 71, 97 (1927)

Lebenslauf

- 17.12.1935 Geboren in Königsberg/Pr. als Sohn von
Ottomar Lindner, Oberstleutnant a.D.,
und Liselotte Lindner, geb. Busolt,
Mittelschullehrerin.
- 1942 - 1950 Volksschul-Besuch in Berlin, Erfurt und
Misdroy/Pommern.
- März 1945 Flucht aus Misdroy/Pommern nach Erfurt.
- Juni 1954 Reifeprüfung am neusprachlichen Zweig
der Heinrich-Mann-Oberschule Erfurt.
- Juli 1954 Übersiedlung aus Erfurt in die Bundes-
republik.
- Okt. 1954 Prüfung für die Anerkennung des Reife-
zeugnisses in Rotenburg/Niedersachsen.
- Nov. 1954 Immatrikulation an der Johannes-Gutenberg-
Universität Mainz.
- 1955 - 1957 10 Monate Werkstudenten- bzw. Praktikanten-
arbeit im In- und Ausland (Chemie, Maschi-
nenbau).
- Jan. 1959 Diplom-Vorprüfung, Universität Mainz.
- Mai 1959 Fortsetzung des Chemiestudiums an der
Ludwig-Maximilians-Universität München.
- April 1961 Diplom-Hauptprüfung, Universität München.
- Mai 1961 Diplomarbeit im Institut für Anorganische
bis Chemie der Universität München unter
März 1962 Anleitung von Prof.Dr.E.O.Fischer.
- April 1962 Dissertation im Institut für Anorganische
bis Chemie der Universität München unter
März 1964 Anleitung von Prof.Dr.E.O.Fischer.

Hans Hasso Lindner



